Untersuchung der die Oxidation von COS und CS_2 bestimmenden Elementar-Reaktionen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Georg-August-Universität Göttingen

vorgelegt von

Gerd Krome

aus Göttingen

Göttingen 1968

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544311_0069

Untersuchung der die Oxidation von COS und CS_2 bestimmenden Elementar-Reaktionen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Georg-August-Universität Göttingen

vorgelegt von

Gerd Krome

aus Göttingen

Göttingen 1968

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

Referent Prof. Dr. W. Jost

Korreferent Prof. Dr. O. Glemser

Tag der mündlichen Prüfung: 3. Mai 1968

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Jost, danke ich für die Anregung und Förderung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. H.Gg. Wagner gilt mein Dank für wertvolle Hinweise und Diskussionen.

Den Herren der Werkstatt unter der Leitung von Herrn Mechanikermeister W. Knorr bin ich dankbar für ihre freundliche Hilfe.

Inhaltsverzeichnis

1.	Zusammenfassung	1
2.	Einleitung und Problemstellung	3
3.	Versuchsanordnung und Meßverfahren	4
3.1.1.	Aufbau des Strömungssystems	4
3.1.2.	Erzeugung von Atomen und Radikalen	4
3.1.3.	Temperatureinstellung	8
3.1.4.	Beschreibung der Einlaßsonden	9
3.2.	Analysenverfahren und Probenahmesystem	12
3.2.1.	Molekularstrahl-Absaugsystem	12
3.2.2.	Kontinuierliches Absaugsystem	14
3.2.3.	Massenspektrometrische Analyse	15
3.3.	Reaktionsbedingungen und Ausgangssubstanzen	17
4.	Oxidationsreaktionen der Ausgangsstoffe (Gesamtreaktion)	20
4.1.	Reaktionsprodukte bei der CS_2- und COS-Oxidation	20
4.2.	Oxidation von CS_2	21
4.3.	Oxidation von COS	24
4.4.	Oxidation von S_2	24
5.	Elementarreaktionen	27
5.1.	Reaktion: COS + O	27
5.2.	Reaktion: CS_2 + O	29
5.3.	Reaktion: SO + O_2	32
5.4.	Reaktion: S + O_2	42
6.	Diskussion der Reaktionsmechanismen	49
6.1.	COS-Oxidation	49
6.2.	CS_2-Oxidation	54
7.	Literaturverzeichnis	57

1. Zusammenfassung

Die Reaktion von Sauerstoff mit Schwefelkohlenstoff und Kohlenoxisulfid und S_2 wurde bei vermindertem Druck bis zu Temperaturen von 1450 ^{o}K bei starker Inertgasverdünnung im isothermen Strömungssystem untersucht.

Wandeinflüsse lassen sich weitgehend dadurch ausschalten, daß die Reaktionsgase nicht an der Wand, sondern durch Mischen mit heißem Inertgas auf die gewünschte Temperatur gebracht werden. Ferner ist die Strömungsgeschwindigkeit des Gases so groß, daß die Diffusion in Strömungsrichtung vernachlässigbar und die mittlere Diffusionszeit zur Wand kleiner als die Reaktionszeit ist. Die Analyse erfolgte, damit auch Radikale und instabile Zwischenprodukte erfaßt werden können, durch direkte Probenahme über einen Molekularstrahl in ein Massenspektrometer. Eine Beeinflussung der Analysendaten durch Wandeffekte bei der Probenahme wie auch ein Absaugen aus der Grenzschicht, konnten bei der hier gewählten Dimensionierung der Absaugsonde, die mit hoher Geschwindigkeit angeströmt wird, vermieden werden. So konnten gleichzeitig Konzentrationsprofile aller auftretenden Anfangs-, Zwischen- und Endprodukte bestimmt werden.

An Zwischenprodukten ließen sich nachweisen:
O- und S-Atome, CS, SO, S_2O, S_2O_2 und Schwefelpolymere S_n (n = 2 bis 8). Die Geschwindigkeiten von mehreren der beteiligten Elementarreaktionen wurden in unabhängigen Versuchen direkt bestimmt. In dem angegebenen Temperaturbereich ergaben sich für die Geschwindigkeitskonstanten folgende Ausdrücke:

$OCS+O \longrightarrow CO+SO$, $k=6{,}6\cdot10^{13}$ $\exp\left(-\frac{5500\ \text{cal/mol}}{RT}\right)$ $\left[\text{cm}^3/\text{mol sec}\right]$

T : 300 - 1150 °K

$CS_2+O \longrightarrow CS+SO$, $k=5{,}1\cdot10^{13}$ $\exp\left(-\frac{1900\ \text{cal/mol}}{RT}\right)$ $\left[\text{cm}^3/\text{mol sec}\right]$

T : 300 - 920 °K

$SO+O_2 \longrightarrow SO_2+O$, $k=3{,}6\cdot10^{11}$ $\exp\left(-\frac{6500\ \text{cal/mol}}{RT}\right)$ $\left[\text{cm}^3/\text{mol sec}\right]$

T : 580- 1145 °K

$S + O_2 \longrightarrow SO+O$, $k=1{,}1\cdot10^{13}$ $\exp\left(-\frac{5600\ \text{cal/mol}}{RT}\right)$ $\left[\text{cm}^3/\text{mol sec}\right]$

T : 675 - 1090 °K

Für die folgenden Reaktionen ließen sich die Geschwindigkeitskonstanten größenordnungsmäßig bestimmen: T $\sim$ 1100 °K

$S_2+O \longrightarrow SO+S$, $k\cdot4\cdot10^{12}$ $\left[\text{cm}^3/\text{mol sec}\right]$

$CS+O \longrightarrow CO+S$, $k\ 10^{14}$ $\left[\text{cm}^3/\text{mol sec}\right]$

$CS+O_2 \longrightarrow OCS+O$, $k\ 10^{11}$ $\left[\text{cm}^3/\text{mol sec}\right]$

$OCS+O \longrightarrow CO_2+S$, $k\ 10^{12}$ $\left[\text{cm}^3/\text{mol sec}\right]$

$SO+SO \longrightarrow SO_2+S$, $k\ \ 10^{11}$ $\left[\text{cm}^3/\text{mol sec}\right]$

Durch die oben angegebenen Reaktionsschritte lassen sich die Reaktionsmechanismen der Schwefelkohlenstoff- und Kohlenoxisulfid-Oxidation befriedigend erklären.

2. Einleitung und Problemstellung

Über die Oxidation von Schwefelkohlenstoff und Kohlenoxisulfid liegen einige Arbeiten, hauptsächlich Blitzlichtphotolyse-Untersuchungen[1-6] vor. Die hieraus postulierten Reaktionsschritte führen jedoch zu keinem übereinstimmenden Ergebnis und geben noch keinen Aufschluß über den Reaktionsmechanismus. Besonders die Folgereaktion des wichtigen Zwischenproduktes SO, das auch bei der Oxidation anderer Schwefelverbindungen wie H_2S und S_2 auftritt [7,8], sind noch ungeklärt.
Schon lange ist aus der Beobachtung der drei Zündgrenzen bei der Schwefelkohlenstoff-Oxidation bekannt [1], daß es sich hier um einen Mechanismus mit Kettenverzweigung handelt. Schon bei Temperaturen unter 100 °C findet Selbstentzündung in Gemischen von Schwefelkohlenstoff mit Luft oder Sauerstoff statt. Sogar in äußerst verdünnten Gemischen (0,03 % CS_2 in Luft)konnten noch Flammen beobachtet werden, die wegen der kleinen auftretenden Temperaturerhöhungen "kalte Flammen" genannt werden.

Man könnte den Reaktionsmechanismus auf die Geschwindigkeit der einzelnen Reaktionen hin auswerten, indem man diese unter verschiedenen Bedingungen ablaufen ließe und jeweils die Konzentrationen aller Reaktionsprodukte bestimmt. Da sich aber die Geschwindigkeitskonstanten der zahlreichen Einzelschritte nicht um Größenordnungen unterscheiden, wird die Auswertung nicht so einfach, daß man die einzelnen Konstanten zuverlässig bestimmen könnte. Es wurden deshalb die Einzelschritte direkt untersucht.

Das Ziel dieser Untersuchung ist es, den Mechanismus der Schwefelkohlenstoff- und Kohlenoxisulfid-Oxidation mit Hilfe der Konzentrations-Profile bei der Oxidation und möglichst vieler direkt bestimmten Elementarreaktionen zu klären.

3. Versuchsanordnung und Meßverfahren

3.1.1. Aufbau des Strömungssystems

Das eigentliche Strömungssystem (Abb. 1) befindet sich im Innern eines vakuumdichten Edelstahlmantels, (Innendurchmesser 30 cm, Höhe 75 cm) der direkt an das Probenahmesystem zu einem Massenspektrometer angeflanscht ist.
Das Trägergas, im allgemeinen Argon, zusammen mit Sauerstoff strömt durch den unteren Vorheizraum, wird an $MoSi_2$-Heizelementen aufgeheizt und gelangt in das Reaktionsrohr aus reinem Sinteraluminiumoxid (Innendurchmesser 50 mm). Dieses, wie auch der Vorheizraum, können durch elektrische Heizung (Aluchrom-O) auf die gewünschte Reaktionstemperatur bis zu 1 500 ^{o}K gebracht werden. Nach kurzer Sauerstoffeinwirkung bei Arbeitstemperatur überziehen sich die $MoSi_2$-Elemente mit einer dichten Quarzschicht. Die Abgase werden durch eine wassergekühlte, unterhalb des oberen Flansches, angeschweißten Leitung abgesaugt. Für ein symmetrisches Absaugen der Reaktionsgase sorgt ein Rohr aus Edelstahl, das dort, wo es den Flansch zum Probenahmesystem berührt, mit mehreren Schlitzen versehen ist. Durch die Bodenplatte des Ofens sind vakuumdicht eingeführt: Stromzuführungen zu den Widerstandsheizungen, 3 Heizelemente aus $MoSi_2$ in Haarnadelform und Thermoelemente.
Der Ofen konnte so gut nach außen abgedichtet werden, daß der Druck innerhalb einer Woche um weniger als 1 Torr anstieg, nachdem er evakuiert worden war.

3.1.2. Erzeugung von Atomen und Radikalen

Zur Untersuchung von Elementarreaktionen, wozu Atome und Radikale erzeugt werden mußten, wurde ein Reaktionsrohr aus Quarz (Innendurchmesser 40 mm) verwendet, an dessen

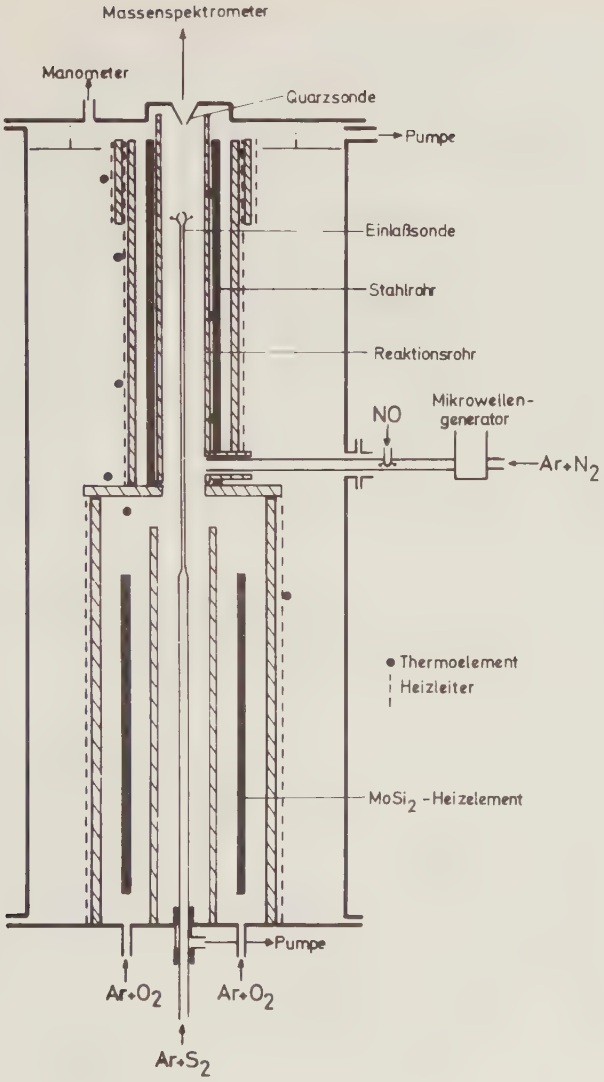


Abb.:1 Versuchsanordnung

unterem Ende ein kurzes Quarzrohr seitlich angeschmolzen ist (Abb. 3).

Vom äußeren Ofenmantel konnten so durch einen angeschweißten Flansch (Abb. 1) verschiedene Quarzrohre in diesen Ansatzstutzen vom Reaktionsrohr eingeschoben werden.

Die Quarzrohre wie auch die Einlaßsonde wurden mit verdünnter Flußsäure (5 %) behandelt. Andere Methoden zur Vermeidung von Radikal-Rekombinationen wie die Belegung der Wand mit Phosphorsäure oder Borsäure lassen sich nur bis zu Temperaturen von wenigen 100 Grad anwenden. O-Atome aus O_2 und SO aus SO_2 konnten außerhalb des Ofens erzeugt werden. Dazu strömten O_2 bzw. SO_2 (1-5 %) verdünnt mit Argon oder Helium durch eine elektrodenlose Mikrowellenentladung (Radarmed 2425 MHertz 200 W maximale Leistung)

Zum Teil war es notwendig, O-Atome ohne Gegenwert von O_2 zu verwenden. Hierzu wurden weiter außerhalb des Ofens N-Atome aus N_2 erzeugt und beim Eintritt in diesen mit NO zu O titriert.

CS-Radikale konnten erhalten werden, indem CS_2 mit großem Inertgasüberschuß durch eine schwache Entladung strömte. Zur Erzeugung von S-Atomen eignet sich gut ein doppelwandiges Einlaßrohr, wobei das innere Rohr perforiert war und durch das äußere Rohr nur Inertgas strömte (Abb. 3). Es konnte so eine Wandrekombination der S-Atome, bevor sie das Reaktionsrohr erreichten, weitgehend vermieden werden. Ferner mußte darauf geachtet werden, daß die S_2-Konzentration im Ausgangsgemisch niedrig war, damit es zum größten Teil dissoziierte, da die S-Atome sonst wahrscheinlich über die Reaktion

$$S + S_2 \longrightarrow S_3$$

wieder verbraucht wurden. Die Rekombination im Dreierstoß spielt unter den Reaktionsbedingungen keine Rolle[9, 10]. Die Leitungen zum Ofen mußten auf etwa 200 °C aufgeheizt werden, damit kein Schwefeldampf auskondensierte.

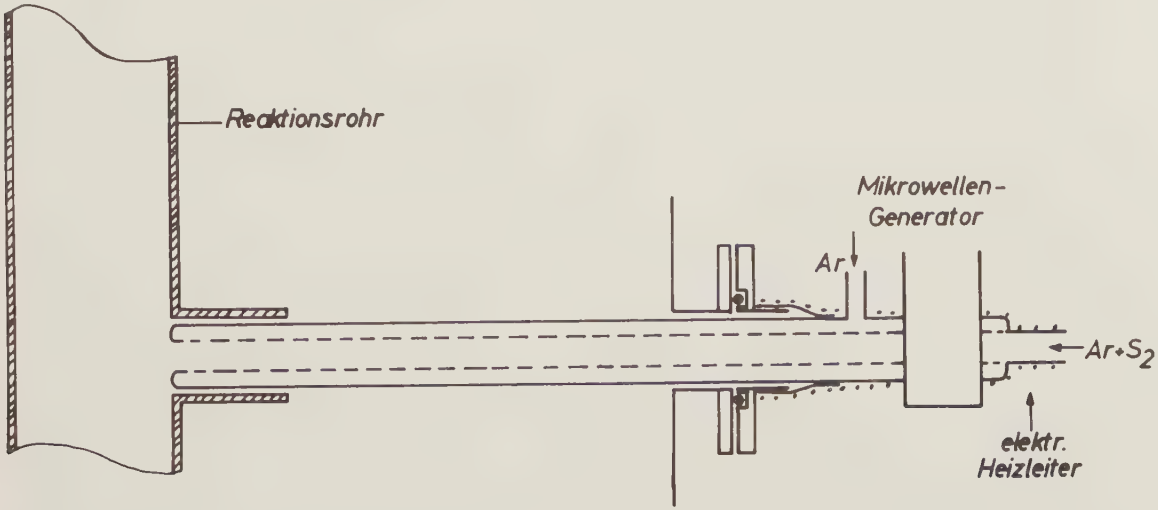


Abb.: 3 Einlaß für S-Atome

3.1.3. Temperatureinstellung

Die Temperaturverteilung im Ofen wurde mit Pt/Pt-10 % Rh -Thermoelementen in Verbindung mit einem Kompensations-Schreiber bestimmt. Der Temperaturverlauf an den einzelnen Meßstellen (Abb. 1 und Abb. 4) konnte so verfolgt und gegebenenfalls über Fallbügelregler, mit denen die Heizspannung um etwa 20 % geändert werden konnte, nachgeregelt werden.

Im Reaktionsrohr konnte die Temperatur, gemessen in ^{o}K, folgendermaßen auf etwa 1 % konstant gehalten werden: Das eigentliche Reaktionsrohr aus Aluminiumoxid oder Quarz saß dicht anliegend in einem Edelstahlrohr (Thermax 11 A Wandstärke ca. 5 mm) mit im Vergleich zum keramischen Material guter Wärmeleitfähigkeit. Erst dieses Stahlrohr wurde in einem Abstand von etwa 13 mm von einem keramischen Rohr mit Heizwicklung umgeben. Am oberen, "losen" Ende des Reaktionsrohres wurden Wärmestrahlungsverluste durch eine getrennt regelbare Zusatzheizung kompensiert. Das untere Ende des Reaktionsrohres sitzt mittels eines Übergangsstükkes aus Ergan (Firma Steatit-Magnesia) auf dem Vorheizraum auf, so daß hier kein Temperaturabfall stattfindet.

Die Abweichungen der Gastemperatur von der Temperatur des Reaktionsrohres wurden in einem zusätzlichen Versuch bestimmt und betrugen bei $1000^{o}K$ weniger als 10 Grad. Hierzu wurde von oben ein Thermoelement in das Reaktionsrohr geschoben, durch das in diesem Fall nur Inertgas strömte.

Der Raum innerhalb des Stahlmantels ist zur Wärmeisolation mit Isolierwolle (Alsifaser) ausgefüllt, wodurch auch bei einer Temperatur von $1400\ ^{o}K$ im Reaktionsrohr nur geringe Heizleistungen erforderlich sind. (Reaktionsrohr: 300 W, Vorheizraum: 500 W, obere Zusatzheizung: 300 W). Die Heizleistung der $MoSi_2$-Heizelemente beträgt je nach Gasdurchsatz bis zu 2500 Watt. Dabei wird eine Heizelementtemperatur

bis zu 1800 ^{o}K erreicht.
Wurde bei der Untersuchung von Elementarreaktionen durch den seitlichen Einlaß in das Reaktionsrohr Gas einströmen lassen, (maximal 15 % des Gesamtdurchsatzes) so mußte das vorgeheizte Gas um etwa 100 Grad überhitzt werden.

3.1.4. Beschreibung der Einlaßsonden

Durch verschiebbare Einlaßsonden, die mit einer Halterung an der unteren Bodenplatte vakuumdicht angeschraubt werden konnten, strömen die Reaktionsgase in das Reaktionsrohr ein. Es mußten zwei verschiedene Einlaßsonden verwendet werden:

a) Für die Untersuchung der Oxidation von Schwefelkohlenstoff und Kohlenoxisulfid mußte eine vorhergehende Pyrolyse des Reaktionsgases vermieden werden.
b) Bei der Untersuchung der Elementarreaktionen durfte möglichst keine Rekombination der am unteren Ende in das Reaktionsrohr einströmenden Atome bei eingeschobener Sonde stattfinden.

Die hierzu verwendete Sonde besteht aus einem 8 mm dicken Quarzrohr, dessen oberer Teil (Länge des Reaktionsrohres) nur 3 mm dick ist. Am oberen Ende erweitert es sich zu einer Kugel von etwa 12 mm Durchmesser, aus der durch 8 Schlitze (Länge 2 mm, Breite 0,3 mm) das Reaktionsgas senkrecht zur Strömungsrichtung zugegeben wurde.
Diese Einlaß-Sonde wurde auch für die Zuführung von S_2, verdünnt mit Argon, in das Reaktionsrohr verwandt.

zu a) Zur Vermeidung einer Pyrolyse bei der Untersuchung der Oxidation von Schwefelkohlenstoff und Kohlenoxisulfid mußte die Einlaßsonde gekühlt werden. Die Einlaßsonde (Abb. 4) besteht aus drei ineinandergeschobenen Kapillaren aus Contracid (Cr-Ni-Legierung) von 2, 3 und 4 mm Außendurchmesser (Wandstärke 0,1 mm). Die beiden äußeren Kapillaren dienen zur Wasserkühlung. Durch die

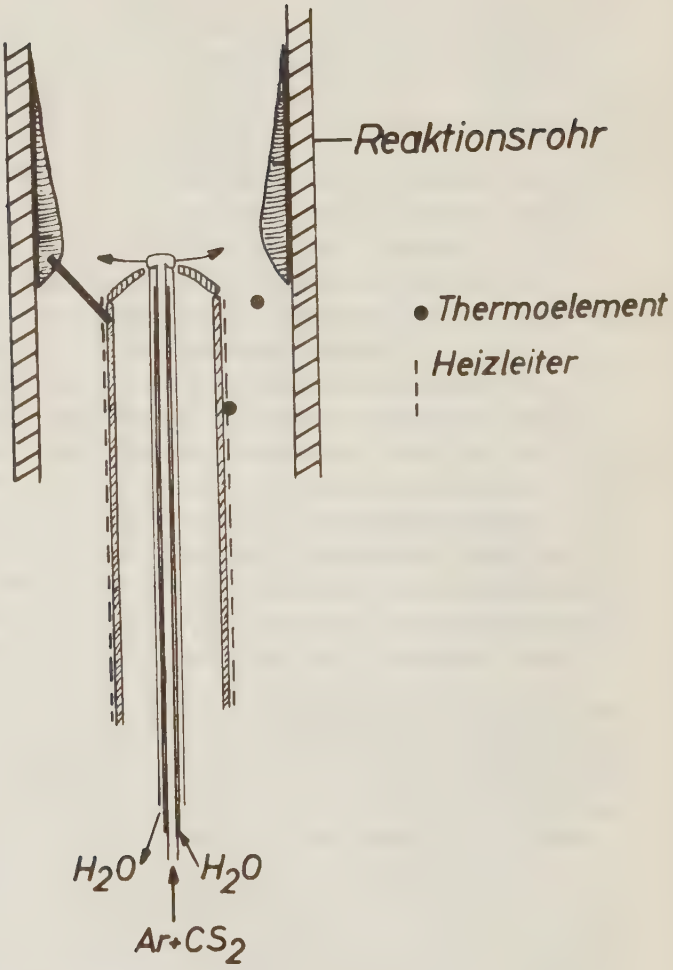


Abb.:4 Einlaßsonde

innere Kapillare strömt ein Gemisch aus Argon und Schwefelkohlenstoff oder Kohlenoxisulfid. Am oberen Ende erweitert sich die Sonde auf etwa 6 mm und ist mit 12 radialen Bohrungen (Durchmesser 0,3 mm) versehen.

Damit aber eine konstante Reaktionstemperatur unabhängig vom Abstand zwischen Einlaß- und Probensonde erreicht wird, wurde die Einlaßdüse mit einer Wärmeisolation umgeben und außen durch elektrische Heizung (Pt-20 % Rh-Draht) auf die gleiche Temperatur wie das Reaktionsrohr gebracht.

Zur Zentrierung der Sonde und Verkürzung der Mischzeit wurde oberhalb der Sonde ein Strömungskörper angebracht (Abb. 4), der über drei Aluminiumoxid-Stäbchen mit dem Heizrohr um die Einlaßdüse verbunden und mit der Einlaßsonde im Reaktionsrohr verschoben wurde.

Die Einlaßsonde konnte mittels eines Antriebes über einen Elektromotor kontinuierlich über die ganze Länge des Reaktionsrohres bewegt werden.

Wie sich in Vorversuchen ergab, mußten die Öffnungen in den Einlaßsonden und der Gasdurchsatz durch diese und das Reaktionsrohr genau aufeinander abgestimmt werden, damit eine optimale Durchmischung erreicht werden konnte. Bei vorgegebenen Austrittsöffnungen in der Einlaßsonde ergab sich bei geringem Gasdurchsatz eine größere Konzentration des zugegebenen Gases in der Mitte des Reaktionsrohres als am Rand. Bei sehr großem Gasdurchsatz war die Konzentrationsverteilung umgekehrt; das zugegebene Gas befand sich vorwiegend in Wandnähe des Reaktionsrohres.

3.2. Analysenverfahren und Probenahmesystem

3.2.1. Molekularstrahl-Absaugsystem

Zur Probenahme wurde das von Homann und Wagner [11, 12] entwickelte Molekularstrahl-Absaugsystem verwendet. Im Vergleich zu früheren Untersuchungen konnte die Anordnung in Verbindung mit dem eben beschriebenen Strömungssystem bis zu Temperaturen um 1500 °K günstiger dimensioniert werden (Abb. 2)[13, 14]. Die Absaugsonde besteht aus einem 13 mm hohen Quarzkegel mit einem Öffnungswinkel von etwa 70 °.

Die sich anschließende Zwischenvakuumkammer, die über einen zweiten Kegel aus Edelstahl (Skimmer Höhe 15 mm, Öffnungswinkel 70 °, Abstand der beiden Kegelöffnungen 18 mm) mit der Ionenquelle eines Massenspektrometers verbunden ist, wird durch eine Quecksilber-Diffusionspumpe über eine Kühlfalle für flüssigen Stickstoff mit einer Saugleistung von 1000 l/sec evakuiert.

Bei einer Sondenöffnung von 0,5 mm Durchmesser (Wandstärke an der Öffnung etwa 0,01 mm) und einem Druck von 10 Torr im Strömungssystem bei Temperaturen um 1000 °K herrscht im Zwischenvakuum bei Verwendung von Argon als Trägergas ein Umgebungsdruck von einigen 10^{-4} Torr. Durch den starken Druckabfall hinter der Einlaßsonde wird erreicht, daß der anfänglich viskose Überschall-Gasstrahl nach einer Strecke von wenigen Öffnungsdurchmessern in einen Molekularstrahl übergeht, dessen Intensität praktisch nicht durch Stöße mit dem Restgas herabgesetzt wird [13].
Durch den zweiten Kegel mit einer Öffnung von 1 mm wird nur der innere Teil des Molekularstrahls ausgeblendet und gelangt in den Ionisationsraum eines Massenspektrometers. Hier betrug der Umgebungsdruck etwa 10^{-6} Torr.

Nach Durchtritt durch den Ionisationsraum wird der Strahl durch eine zusätzliche Quecksilberdiffusionspumpe über eine mit flüssigem Stickstoff gefüllten Kühlfalle (mit einer

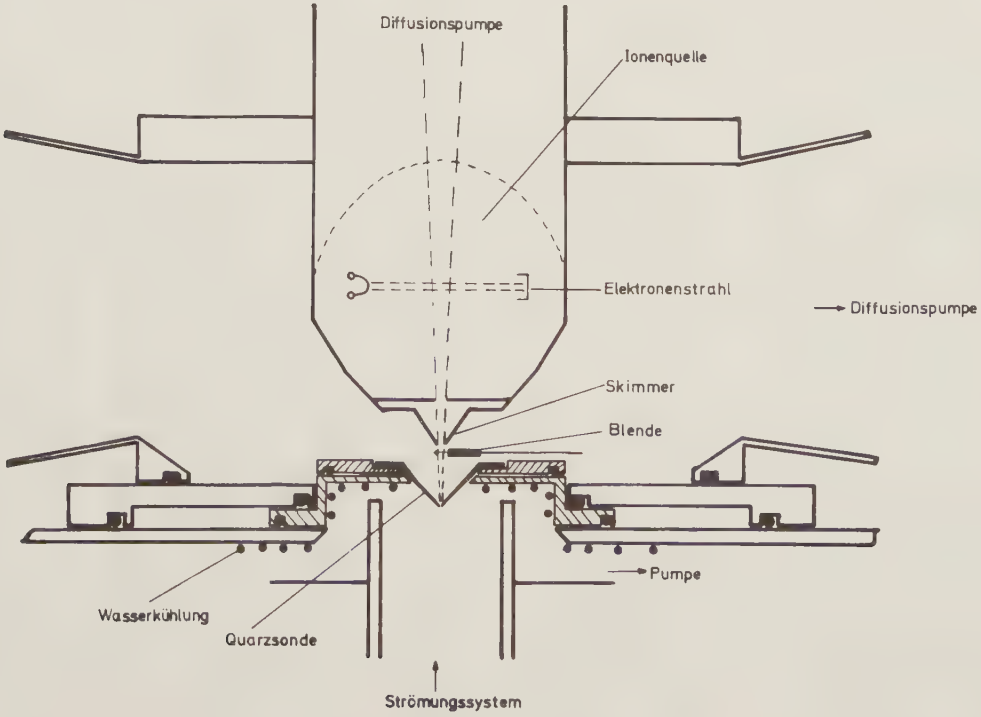


Abb.:2 Probenahmesystem

Pumpleistung von 100 l/sec) abgesaugt, wodurch sich die Rückdiffusion von Teilchen vermindern ließ. In der Ionenquelle stehen die Richtungen von Molekular-, Elektronen- und Ionenstrahl senkrecht aufeinander. Mit diesem Absaugsystem kann man sowohl stabile Produkte wie auch Radikale quantitativ verfolgen.

Die Länge von Probensonde und Reaktionsrohr sind so aufeinander abgestimmt, daß bei Temperaturen um 1000 ^{o}K (thermische Längenausdehnung des Strömungssystems ca. 5 mm) die Sonde gerade einige mm in das Reaktionsrohr hineinragt. Die Quarzsonde wurde so auf eine Messing-Platte geklebt, und mit einem O-Ring abgedichtet, daß nur der untere Teil des Quarz-Kegels in das Reaktionsrohr ragt (Abb. 4). Die gesamte untere Platte der Zwischenvakuumkammer wurde mit Hilfe einer wasserdurchflossenen Kapillare gekühlt. Die Spitze der Quarzsonde befand sich etwa auf Reaktionstemperatur, wodurch vermieden werden konnte, daß sich die Öffnung zum Beispiel mit Schwefel zusetzte.

Besonders geeignet ist diese Probenahme für den Nachweis von instabilen Produkten und Radikalen, da sich der Einfluß der Wand praktisch ausschalten läßt. Der Anteil des Gases, der aus der Grenzschicht abgesaugt wird, ist bei der verwendeten mit hoher Geschwindigkeit angeströmten kegelförmigen Sonde vernachlässigbar [11].

3.2.2. Kontinuierliches Absaugsystem

Die Konzentrationsprofile bei der Kohlenoxisulfid-Oxidation mußten, da sie zur Bestimmung der Bildungsgeschwindigkeiten differenziert wurden, sehr genau bestimmt werden. Es erfolgte daher eine zusätzliche Analyse der stabilen Produkte über ein kontinuierlich arbeitendes Absaugsystem [15] mit einem Atlas-Massenspektrometer (MAT CH4). Zur Probenahme wurde in diesem Falle eine herkömmliche wassergekühlte Quarzsonde verwendet. Hierbei konnten Folgeschritte unterbunden werden,

indem die Reaktionsgase neben der Abkühlung durch die kalte Sonde von etwa 30 Torr auf weniger als 0,1 Torr expandiert wurden.

3.2.3. Massenspektrometrische Analyse

Zur massenspektrometrischen Analyse bei der Verwendung des Molekularstrahl-Absaugsystems diente ein Bendix-Laufzeitmassenspektrometer in Verbindung mit einem Analog-Ausgangssystem mit Kompensationsschreiber. Zur Erhöhung der Ionen-Ausbeute wurde das Gerät so abgeändert, daß die Ionisierung kontinuierlich erfolgte [13, 16]. Als zweckmäßige Elektronen-Energie für die Ionisierung haben sich 25 e V erwiesen. Bei dieser Stoßenergie ist die Gesamtausbeute des Massenspektrometers noch nicht zu klein und die Dissoziation der Ionen in Bruchstücke noch verhältnismäßig gering. Die Nachweisgrenze des Massenspektrometers entsprach dabei einem Molenbruch zwischen 10^{-6} und 10^{-7}. Sauerstoffatome wurden bei einer Elektronenenergie von etwa 15 eV gemessen.

Von den bei den Untersuchungen auftretenden, verfügbaren Substanzen (NO, O_2, Ar, NO_2, COS, SO_2 und CS_2) wurden unter den gleichen Bedingungen wie bei den eigentlichen Messungen Eichspektren über das Strömungssystem aufgenommen. Störungen durch Massentrennung im Molekularstrahl spielen bei dieser Eichmethode keine Rolle. Bei der Eichung wurde im allgemeinen nicht Argon als Bezugsgas zugrunde gelegt, da die Massenlinie des Argons bei der hohen Konzentration (bis 99 %) und der großen Empfindlichkeit des Massenspektrometers nicht mehr proportional zur Konzentration war (Sättigung des Multiplier). Es wurden deshalb die relativen Empfindlichkeiten der in kleinen Konzentrationen auftretenden Gase untereinander bestimmt.
Die O-Atom Eichfaktoren konnten in bekannter Weise entweder über die Reaktion

$$NO + N \longrightarrow N_2 + O$$

oder aber durch Titration der O-Atome mit NO_2 erhalten werden. Das Verhältnis der Empfindlichkeiten für O-Atome und O_2 lag bei etwa $E_O/E_{O_2} = 0{,}22$.

Auch die SO-Empfindlichkeit wurde durch Titration mit NO_2 erhalten: [13, 17]

$$SO + NO_2 \longrightarrow NO + SO_2$$

Hierzu wurde SO in einer schwachen Mikrowellenentladung aus einer Mischung von SO_2 (etwa 1 %) mit Argon erzeugt. Die relative Empfindlichkeit E_{SO}/E_{SO_2} ergab sich hieraus zu etwa 0,75.
Die Richtigkeit dieses Eichfaktors konnte bestätigt werden, da die Schwefel-Massenbilanz in den unter 5.3. und 5.1. beschriebenen Reaktionen von COS mit O-Atomen und SO mit O_2 auf besser als 5 % stimmt.

Die Eichungen mußten während der Messungen mehrmals wiederholt werden, da die Eichfaktoren nicht über längere Zeiten konstant waren.
Die absoluten Konzentrationen der sonstigen Radikale und Zwischenprodukte, von denen mangels Eichsubstanz keine Spektren aufgenommen werden konnten, ließen sich nur abschätzen.

3.3. Reaktionsbedingungen und Ausgangssubstanzen

Durch Verschieben der Einlaßsonde um etwa 30 cm konnte die Reaktionszeit (bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten) zwischen etwa 1 msec und 50 msec bei einem zeitlichen Auflösevermögen von weniger als eine Zehntel msec variiert werden. Die durch die Einlaßsonde einströmenden Reaktionsgase wurden mit Inertgas verdünnt, damit auch bei höherem Druck (30 Torr) noch eine Mischzeit von weniger als 1 msec erreicht werden konnte (vgl. 3.1.4.)

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die experimentellen Parameter des Strömungssystems.

Tabelle 1

Zusammenfassung der experimentellen Parameter des Strömungssystems

Trägergas	:	Ar
Gesamtdruck	:	1 - 60 Torr
Konzentration der Reaktanten	:	0,01 - 3 %
O_2-Konzentration	:	0 - 10 %
Durchmesser des Reaktionsrohres	:	4 cm , 5 cm
Länge des Reaktionsrohres	:	30 cm
Temperatur	:	300 - 1450 ^{o}K
Strömungsgeschwindigkeit	:	5 - 120 m/sec
Reaktionszeit	:	0,6 - 60 msec
Mischzeit	:	<1 msec

Der Druck im Ofen läßt sich durch ein in der Absaugleitung angebrachtes Plattenventil in Verbindung mit einem fein regulierbaren Bodensteinventil, durch das Außenluft angesaugt wird, einstellen. Die Druckmessung erfolgte mit einem Quecksilber-Manometer mit Kathetometer auf etwa 0,02 Torr genau.

Die aus Stahlflaschen entnommenen Gase ("Argon reinst" und "Sauerstoff reinst" der Firma Knapsack-Griesheim) wurden bei Normaldruck mit Kapillarströmungsmessern dosiert. Als einzige Verunreinigung enthielten die beiden Gase Spuren Stickstoff. Bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten wurde ein Schwebedurchflußmesser verwendet.

COS wurde sowohl selbst hergestellt [18] als auch von der Firma Matheson bezogen. Letzteres enthielt an Verunreinigungen etwa: 2 % CO_2, 0,2 % CS_2 und etwa zusammen 1 % N_2 und CO.
Zur Herstellung von S_2-Dampf wurde Argon in einem auf etwa 180 °C erhizten Glasgefäß mit Schwefel (chemisch rein, krist.) bei niedrigen Drucken (1 bis 10 Torr) gesättigt. Unter den Reaktionsbedingungen liegt der Schwefeldampf fast ausschließlich als S_2 vor [19]. Dieser Schwefel-Verdampfer lieferte über Stunden hinweg auf wenige % konstanten Schwefeldurchsatz.

In zwei hintereinandergeschalteten thermostatierten Waschflaschen wurde Argon mit Schwefelkohlenstoff (Merck p.a.) gesättigt. Eine vollständige Sättigung mit Schwefelkohlenstoff wurde dadurch erreicht, daß die Temperatur des ersten Sättigers um etwa 3 Grad höher gewählt wurde, so daß im zweiten Sättiger ein Teil des Schwefelkohlenstoffs wieder auskondensierte.

Die sonstigen zur Titration und Eichung verwendeten Gase : NO (von der Firma Matheson) NO_2 und SO_2 (von der Firma Gerling und Holz) enthielten keine störenden Verunreinigungen und

konnten ohne weitere Reinigung direkt aus den Stahlflaschen verwendet werden.

SO_3 wurde aus Dischwefelsäure hergestellt [18], in eine Edelstahlflasche einkondensiert und vor der Verwendung in einem Thermostaten auf etwa 70 °C aufgeheizt.

Die Dosierung von COS, SO_2, NO und NO_2 erfolgte mit Rotametern. Zur genaueren Bestimmung wurde außerdem noch der Druckanstieg beim Einströmen in ein bekanntes Volumen gemessen.

4. Oxidationsreaktionen

4.1. Reaktionsprodukte bei der CS_2- und COS-Oxidation

Bei der Oxidation von Schwefelkohlenstoff konnten neben den Ausgangssubstanzen: Ar, O_2 und CS_2 die folgenden Reaktions-Produkte nachgewiesen werden:
an stabilen Produkten: CO, SO_2 und CO_2
an Radikalen und Zwischenprodukten: O, S, CS, SO, COS, S_2O, S_2O_2 und S_n ($n = 2 - 8$)
Bei der COS-Oxidation wurden dieselben Produkte mit Ausnahme von CS gefunden.

Da O_2 und S die gleiche Massenzahl besitzen, überlagern sich einige der Massenlinien. Doch ist man in der günstigen Lage, diese mit Hilfe des etwa 20 mal weniger häufigen Isotops ^{34}S zu unterscheiden. Die bei der Massenzahl 80 gefundene Verbindung konnte aus dem Verhältnis der Schwefelisotope $^{32}S/^{34}S$ eindeutig als S_2O und nicht SO_3 identifiziert werden. Das heißt: die SO_3-Konzentration ist mindestens um eine Größenordnung kleiner als die schon sehr kleine Konzentration des S_2O. Da aber auch zugesetztes SO_3 bei der CS_2-Oxidation nicht verbraucht wurde und die S_2O-Konzentration nach der Reaktion wieder auf null zurückgeht, spielt jedenfalls stabiles SO_3 keine Rolle als Zwischenprodukt. Auch S_2O_2 konnte sicher über das Isotopenverhältnis nachgewiesen werden.

Bei einem O_2/CS_2-Verhältnis von kleiner als 3 und einer Reaktionszeit von etwa 30 msec (Druck 40 Torr, Temperatur etwa 1000 ^oK) konnten S_3 (gleiche Massenzahl wie S_2O_2) sowie alle anderen Schwefelpolymere, die bis zu 8 Schwefelatome enthalten, als Ionen nachgewiesen werden. Ein Vergleich mit einem Massenspektrum von Schwefeldampf bei gleicher Temperatur zeigt, daß nicht nur die gradzahligen Schwefelpolymere, sondern bei der Reaktion auch die eine ungerade Anzahl Schwefelatome enthaltenen Schwefelpolymere, also neben S auch S_3, S_5 und S_7 gebildet werden. Die Summe der Konzentrationen aller Schwefel-

polymeren außer S_2 betrug wenige % der Konzentration von S_2.

Die Konzentrationen von SO_2 und S_2 ließen sich aus dem Intensitätsverhältnis der Massenzahl 64 ($^{32}SO_2 + {}^{32}S_2$) und 66 ($^{34}SO_2 + {}^{34}S\,{}^{32}S$) bestimmen.

4.2. Oxidation von CS_2

Als erstes wurde versucht, alle bei der Oxidation auftretenden Zwischen- und Endprodukte zu erfassen, indem Konzentrations-Profile als Funktion der Reaktionszeit und dem O_2/CS_2-Verhältnis gemessen wurden. Damit ein Überblick über alle auftretenden Reaktionsprodukte erhalten wurde, mußten die Konzentrationen der Reaktanten zum Teil dermaßen erhöht werden, daß die freiwerdende Reaktionswärme zu einem beträchtlichen Temperaturanstieg (etwa 100 Grad) führte [14].

Für die Diskussion des Reaktions-Mechanismus wurden die Konzentrationen in Abhängigkeit von der Reaktionszeit unter isothermen Bedingungen aufgenommen, ohne daß dabei allerdings alle Zwischenprodukte bestimmt werden konnten (Abb. 5 und 6). An 2 typischen Konzentrationsprofilen ist der zeitliche Verlauf der Konzentrationen der Reaktionsprodukte dargestellt. Nach einer Induktionszeit von mehreren Millisekunden lassen sich Konzentrationsänderungen deutlich verfolgen. Innerhalb von nur wenigen Millisekunden (bei größeren Konzentrationen in Bruchteilen 1 msec) wird dann alles CS_2 restlos verbraucht.

Während der Reaktion erreichen COS und CS zuerst ihre maximalen Konzentrationen. Die anderen Zwischenprodukte (CO, S, SO, S_2, S_2O und S_2O_2) erreichen ihre Maxima später. Das gebildete S_2 reagiert nur verhältnismäßig langsam weiter. Als Endprodukte treten SO_2 und CO auf. Erst nachdem CS_2 vollständig verbraucht ist, wird CO in Spuren zu CO_2 weiteroxidiert.

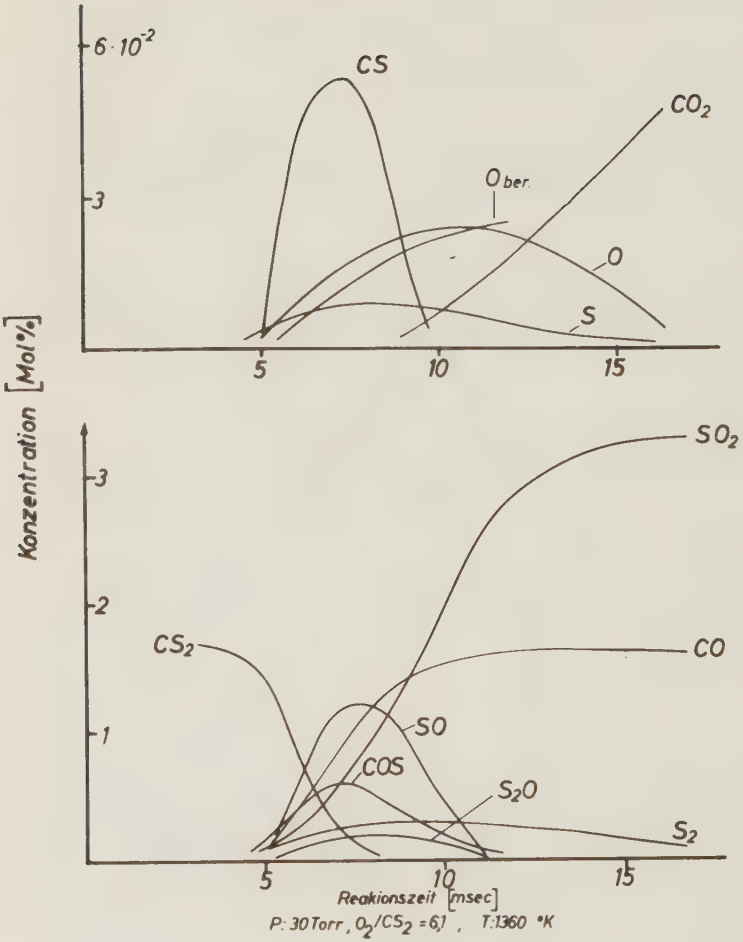
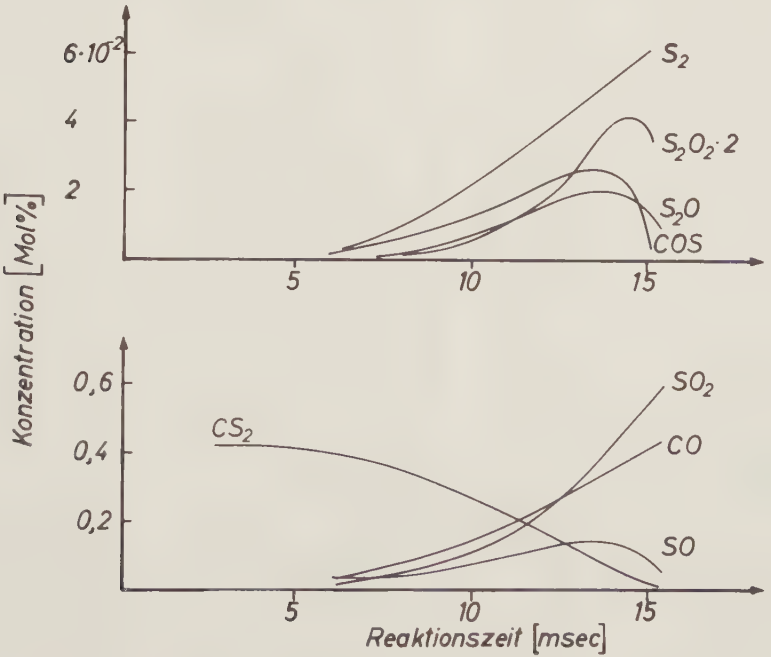


Abb.: 5 CS_2 - Oxidation



P: 30 Torr, $O_2/CS_2 = 20$, 0,4% CS_2, T: 1200 °K

Abb.:6 CS_2-Oxidation

4.3. Oxidation von COS

Im Gegensatz zur CS_2-Oxidation wird bei der COS-Oxidation ein langsamer Abfall der COS-Konzentration nach einer auch längeren Induktionszeit, unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen beobachtet (Abb. 7). Die Konzentrationen der bei der Reaktion auftretenden Zwischenprodukte wie SO und S_2 sind wesentlich kleiner. CS konnte in keinem der untersuchten Fälle gefunden werden. S, S_2O und S_2O_2 ließen sich gerade noch nachweisen, wenn die Konzentration der Reaktanten erhöht wurde.

Besonders fällt im Vergleich zur CS_2-Oxidation auf, daß CO_2 in größeren Mengen und schon während der Reaktion gebildet wird. Die gezeigten Profile der stabilen Produkte mußten, da sie zur Bestimmung der Bildungsgeschwindigkeit differenziert wurden (Abb. 8), sehr genau bestimmt werden. Es erfolgte daher eine zusätzliche Analyse der stabilen Produkte über das kontinuierlich arbeitende Absaugsystem (vgl. 3.2.2.) mit einem Atlas Massenspektrometer.

Die Bildungsgeschwindigkeit der stabilen Produkte von Abb. 7 ist in Abb. 8 wiedergegeben. Es fällt sofort auf, daß die Bildung von SO_2 und CO dem Verbrauch von COS angenähert gleich ist.

4.4. Oxidation von S_2

Der zeitliche Verlauf der Konzentrations-Profile bei der S_2-Oxidation sieht qualitativ ähnlich aus wie bei den oben beschriebenen Oxidationsreaktionen. Wieder wird nach einer längeren Induktionszeit S_2 schnell oxidiert. An Zwischenprodukten treten auf: S, SO, S_2O und S_2O_2.

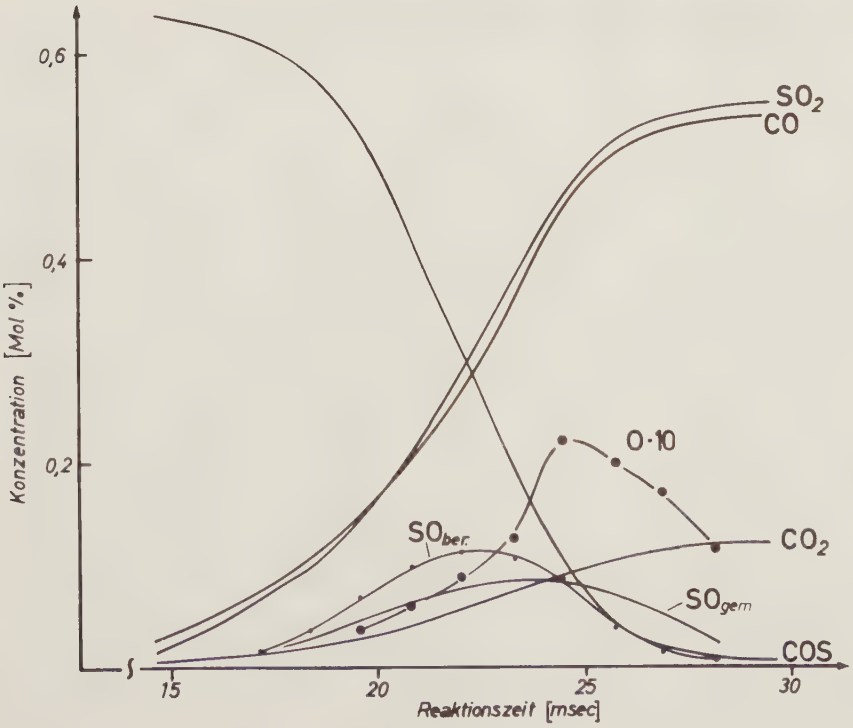


Abb.:7 COS - Oxidation

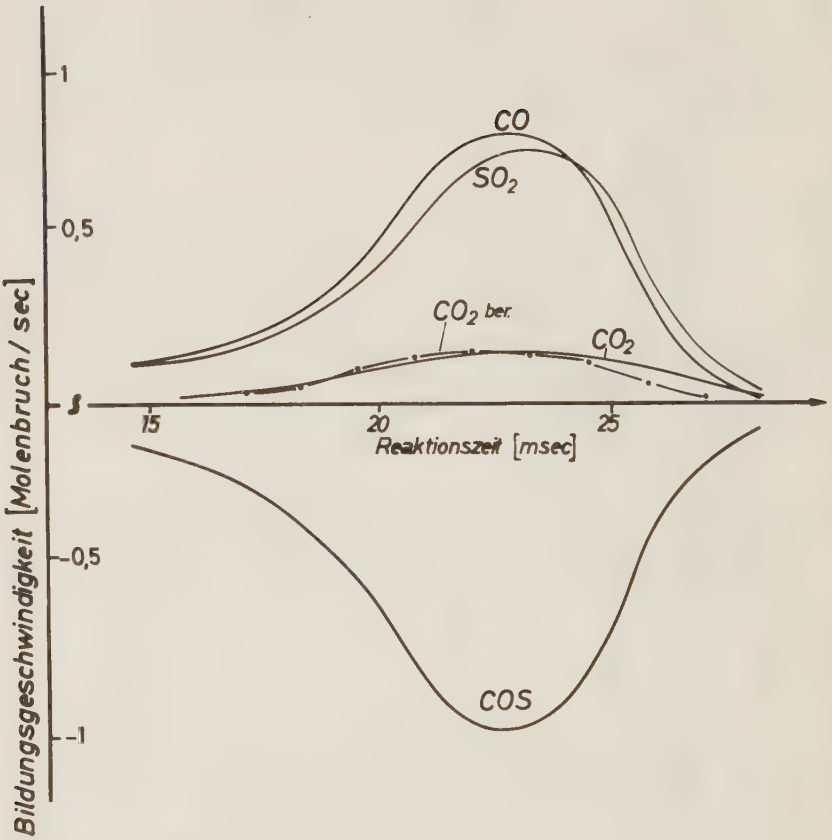


Abb.: 8 COS - Oxidation

5. Elementarreaktionen

Wie man aus der Vielzahl der auftretenden Zwischenprodukte schon sieht, müssen eine größere Zahl von Elementarreaktionen bei der Oxidation oben erwähnter Schwefelverbindungen eine Rolle spielen.

5.1. Reaktion: COS + O

Die Reaktion

1) $OCS\ (^1\Sigma) + O\ (^3P) \longrightarrow SO\ (^3\Sigma) + CO\ (^1\Sigma)$

wurde bei einem Überschuß von O-Atomen (aus O_2 oder N + NO) verfolgt (Druck: etwa 5 Torr, Reaktionszeit: 1 - 6 msec). Die COS-Anfangskonzentration lag unter 0,06 Mol %. Unter diesen Bedingungen waren keine weiteren Folgereaktionen, wie zum Beispiel die Bildung von SO_2 zu beobachten. Die Geschwindigkeitskonstante ließ sich wie folgt bestimmen:

$$k_1 = \frac{\Delta \ln [COS]}{\Delta t \cdot [O]} = \frac{\Delta \ln \left([SO_\infty] - [SO] \right)}{\Delta t \ [O]}$$

$$[SO_\infty] = [COS]_{Anfang}$$

Die über die COS- und die SO-Konzentration bestimmten Konstanten stimmen gut überein. Das CO-Profil ließ sich bei den kleinen Konzentrationen und dem hohen Untergrund auf der Massenlinie 28 weniger genau messen.

Die zwischen 880 °K und 1150 °K ermittelten Geschwindigkeitskonstanten liegen etwas tiefer als extrapolierte Werte von HOYERMANN, WAGNER und WOLFRUM [13], die die Reaktion zwischen 290 °K und 465 °K untersuchten. Zusammen mit diesen bei tieferen Temperaturen gemessenen Geschwindigkeitskonstanten ergibt sich in der Arrhenius-Darstellung der Ausdruck: (Abb. 9)

$$k_1 = 6{,}6 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{5500\ cal/Mol}{RT}\right) \left[cm^3/Mol.sec\right]$$

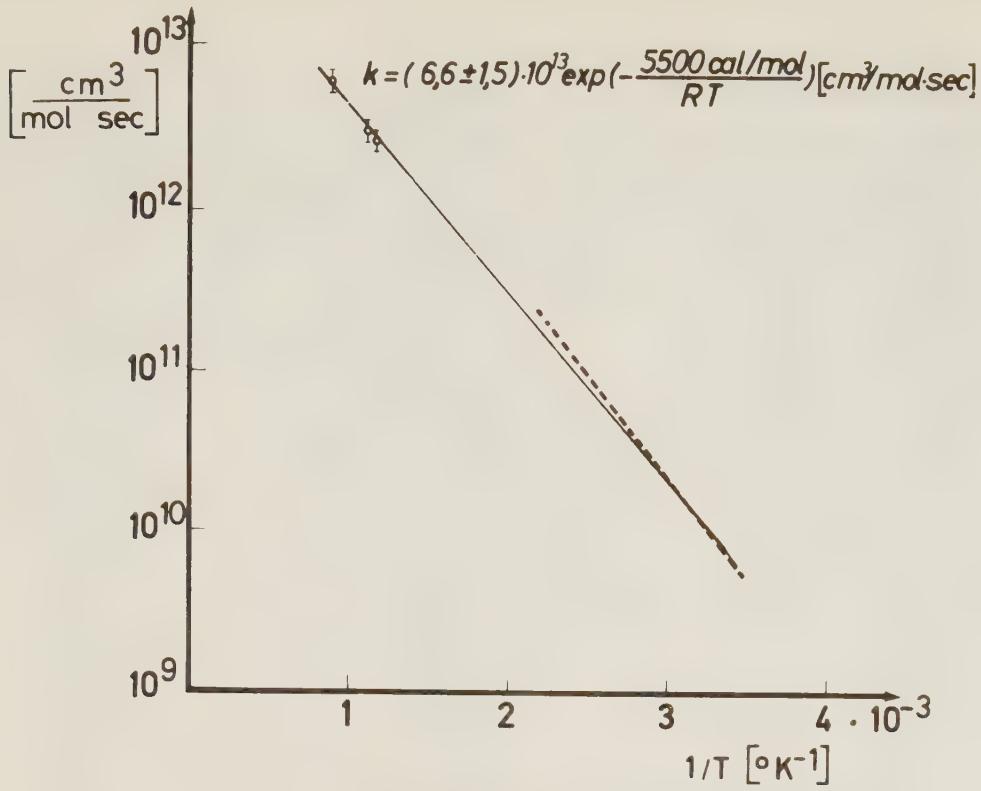


Abb.: 9 $COS + O \rightarrow CO + SO$

5.2. Reaktion: CS_2 + O

Die Reaktion

3) CS_2 ($^1\Pi$) + O (^3P) ⟶ CS ($^1\Sigma$) + SO ($^3\Sigma$)

wurde bei einem Überschuß an O-Atomen unter folgenden Bedingungen untersucht: Druck: 3 - 6 Torr, Strömungsgeschwindigkeit: 60 - 100 m/sec. Die CS_2-Anfangskonzentration lag unter 0,03 Mol %. Bei dem etwa 6-fachen Überschuß an O-Atomen konnten an Reaktions-Produkten zwar SO, aber kein CS nachgewiesen werden, da dieses sofort mit O-Atomen weiterreagiert gemäß:

4) CS + O ⟶ CO + S

Das so gebildete CO und auch die S-Atome konnten, wenn die Reaktion ohne O_2 (O-Atome aus N + NO) untersucht wurden, nachgewiesen werden. Aus einem Vergleich der beiden Reaktionen 3 und 4, bei verschiedenen Ausgangskonzentrationen an CS_2 und O-Atomen, folgt, daß die Geschwindigkeitskonstante für Reaktion 4 bei Temperaturen um 900 °K etwa 5 bis 1o-mal größer sein muß als für Reaktion 3. Die Reaktionsfolge aus Reaktion (3) und (4) unter diesen Bedingungen konnte zusätzlich bestätigt werden. Bei einem geringen Überschuß von CS_2 gegenüber O-Atomen wurden etwas mehr als 2 O-Atome je CS_2-Molekül verbraucht.

Die Geschwindigkeitskonstante k_3 für Reaktion 3 läßt sich aus dem Abfall der CS_2-Konzentration berechnen nach:

$$k_3 = \frac{\Delta \ln [CS_2]}{\Delta t \; [O]}$$

Wenn O-Atome über die Titration von N mit NO erzeugt wurden, so ließ sich k_3 auch über den Anstieg der SO-Konzentration bestimmen, was zum gleichen Ergebnis führte.

$$k_3 = \frac{\Delta \ln [SO_\infty] - [SO]}{\Delta t \; [O]}$$

$$[SO_\infty] = [CS_2]_{\text{Anfang}}$$

Für die Konzentration der O-Atome, die ja im Überschuß vorhanden waren, wurde ein mittlerer Wert unter Berücksichtigung des O-Atom-Verbrauchs nach Reaktion 4 eingesetzt. Weitere Folgereaktionen wurden unter den angegebenen Reaktionsbedingungen nicht beobachtet.
Der Verbrauch von CS_2 über die Reaktion mit S-Atomen gemäß:

6) $CS_2 + S \longrightarrow CS + S_2$

ist zu vernachlässigen, da k_6 etwa 1o-mal kleiner als k_5 und die O-Konzentration mindestens 5-mal größer als die S-Konzentration ist (vgl. 6.2.)

Für die Reaktion von CS mit O_2

8) $CS + O_2 \longrightarrow OCS + O$

konnte eine Abschätzung der Geschwindigkeitskonstanten erhalten werden, indem CS in einer schwachen Mikrowellen-Entladung aus CS_2 erzeugt wurde (vgl. 3.1.2.). Gemessen wurde die Zunahme der COS-Konzentration in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bei einem Überschuß an O_2.

Für k_8 ergab sich ein oberer Wert von etwa 10^{11} $cm^3/mol.sec$ bei 1 000 °K. Eine genaue Auswertung wird dadurch erschwert, daß dem sehr stabilen CS-"Radikal" noch etwa gleich viel CS_2 beigemischt war. Zwischen CS_2 und O_2 konnte unter gleichen Reaktionsbedingungen noch kein meßbarer Umsatz festgestellt werden. Ebenfalls konnte COS bei Zugabe von O_2 zur Reaktion von CS_2 mit O-Atomen bei einem CS_2-Überschuß beobachtet werden. Die Reaktion: $CS + O \longrightarrow COS$ läuft dagegen nicht ab.

In Arrhenius-Darstellung im Temperaturbereich von 300 bis 900 °K wurde für Reaktion 3 erhalten (Abb. 10):

$$k_3 = (5{,}1 \pm 1)\ 10^{13}\ \exp\left(-\frac{1900\ cal/mol}{RT}\right)\ \left[cm^3/mol.sec\right]$$

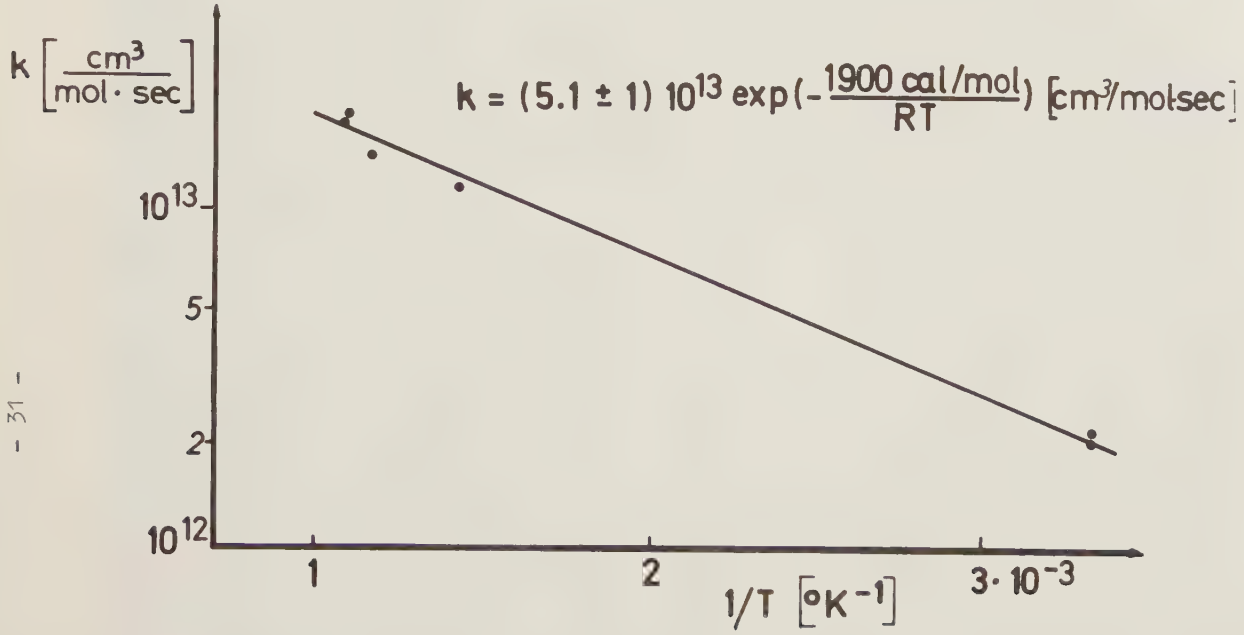


Abb.:10 $CS_2 + O \longrightarrow CS + SO$

Der bei Zimmertemperatur erhaltene Wert steht in guter Übereinstimmung mit Blitzlichtuntersuchungen von CALLEAR und SMITH [20]. Bei höheren Temperaturen liegen die von CALLEAR und SMITH in einem Arrheniusausdruck angegebenen Werte (sie geben keinen Temperaturbereich für ihre Messungen an) um einen Faktor 2 bis 3 tiefer.

5.3. Reaktion: $SO + O_2$

Bei allen Oxidationsreaktionen von schwefelhaltigen Verbindungen (CS_2, COS, S_2, H_2S) tritt SO als Zwischenprodukt auf [1-8]. Es ist deshalb für die Klärung des Mechanismus der Oxidationsreaktionen von CS_2 und COS entscheidend, die Reaktions-Möglichkeiten vom SO zu kennen.

Für den SO-Verbrauch können hauptsächlich folgende Reaktionen verantwortlich sein:
die Oxidationsreaktion:

2) $SO + O_2 \longrightarrow SO_2 + O \qquad \Delta H^{\circ}_{2\ 98} = -12{,}9$ kcal/Mol

die Reaktionen zwischen 2 SO-Radikalen untereinander:

10) $SO + SO \longrightarrow SO_2 + O$

11) $SO + SO \longrightarrow S_2O_2$

Aus energetischen Gründen brauchen nur diese beiden fast thermoneutralen Reaktionen zwischen 2 SO-Radikalen in Betracht gezogen zu werden.
Zuerst wurde versucht, einen Überblick über Reaktion 2 bei Temperaturen um 1200 $^{\circ}K$ zu bekommen, indem SO in einer möglichst schwachen Mikrowellen-Entladung aus einem Gemisch aus Ar und SO_2 (maximal 2 %) erzeugt wurde. Es konnte gezeigt werden, daß die Reaktion zwar abläuft, doch erwies sich dies Verfahren als nicht sehr genau. Bei einem verhältnismäßig großen Untergrund auf der Massenlinie 64 (SO_2) und 48 (SO) durch nicht dissoziiertes SO_2 mußte

eine kleine Zunahme von SO_2 bzw. Abnahme von SO gemessen werden.

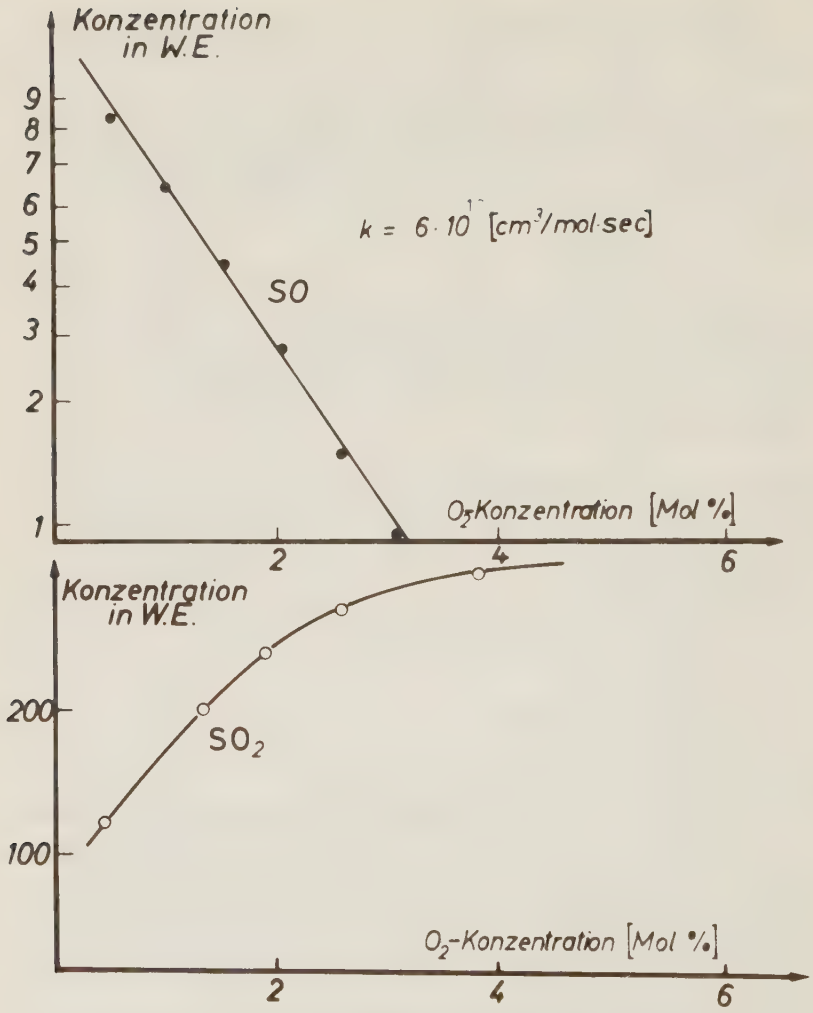
Bei konstanter Reaktionszeit (t) wurde die Zunahme von SO_2 und die Abnahme von SO in Abhängigkeit vom zugesetzten Sauerstoff ermittelt (Abb. 11). Bei dem großen Überschuß an Sauerstoff läßt sich k_2 wie folgt berechnen:

$$k_2 = \frac{\Delta \ln [SO]}{t\,[O_2]} \qquad [SO] = [SO_2]_{O_2=\infty} - [SO_2]$$

Zur genaueren Bestimmung von k_2 wurde versucht, SO zu erzeugen, ohne daß die Massenlinie 64 schon einen größeren Untergrund aufweist. Hierzu eignet sich Reaktion 1

1) $OCS + O \longrightarrow CO + SO$,

indem bei einem Überschuß von COS alle O-Atome zu SO umgesetzt wurden. COS strömte dabei durch die Einlaßsonde ein und O_2 wurde dem durch den Vorheizraum strömenden Inertgas zugemischt.
Die Konzentration des so erhaltenen SO ließ sich bestimmen über:
a) Verbrauch an COS
b) O-Atom-Konzentration
c) gebildetes CO
d) gebildetes SO
Ohne O-Atome fand unter den Reaktionsbedingungen
(P : 1,8 - 25 Torr, T : 580 - 1145 °K, Reaktionszeit <25 msec) keine merkliche Reaktion zwischen O_2 und COS statt. Auch reagierte SO nicht mit COS wie durch Erhöhung des COS-Überschusses um mehr als einen Faktor 100 festgestellt werden konnte.
Es erwies sich als zweckmäßig, den Abstand zwischen Einlaßsonde und Absaugsonde nicht zu verändern, sondern das gebildete SO_2 in Abhängigkeit vom zugegebenen O_2 bei konstanter Reaktionszeit (t) zu messen. Bei Temperaturen um 1000 °K nahm nämlich die O-Atomkonzentration längs des



T: 1000 °K; P: 10 Torr; Reaktionszeit: 22 msec

Abb.: 11 $SO + O_2 \rightarrow SO_2 + O$

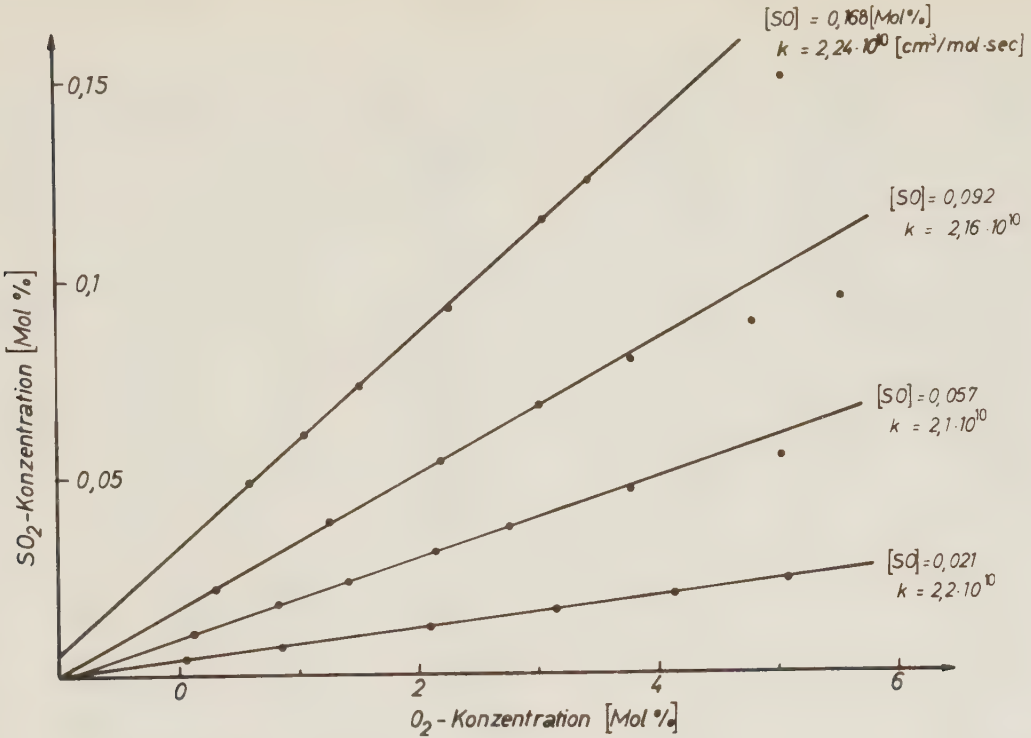
Reaktions-Rohres um etwa 20 - 30 % unter den angegebenen Reaktionsbedingungen ab, was zu einer nicht konstanten SO-Anfangskonzentration bei Veränderung der Reaktions-Zeit führen würde.

Wird die Reaktion (2) ($k_2 [O_2] \ll k_1 [COS]$ bei einem Überschuß von COS (0,5 - 1 %) untersucht, so reagiert SO mit O_2 zu SO_2, ohne daß sich hierbei die SO-Konzentration verändert. Jedes verbrauchte SO-Radikal liefert ein O-Atom, das über Reaktion (1) zu einer Regenerierung der SO-Konzentration führt. Dieses Ergebnis konnte bestätigt werden, indem die SO-Konzentration während des Reaktionsablaufs verfolgt wurde. Die SO_2-Zunahme entsprach dabei der Abnahme der COS-Konzentration. Außerdem ließ sich die Reaktionsfolge aus den beiden Reaktionen 1 und 2 durch eine Schwefel-Massenbilanz prüfen. Die bei verschiedenen Umsätzen (in Abhängigkeit vom zugesetzten O_2) ausgeführte Massenbilanz aus SO, SO_2 und COS stimmte auf besser als 5 %.
In der Abb. 12 (O-Atome aus O_2) und der Abb. 13 (O-Atome über N + NO) ist das gebildete SO_2 in Abhängigkeit vom zugegebenen O_2 bei verschiedenen SO-Konzentrationen wiedergegeben. Wie sich aus einem Vergleich des Abzissen- und Ordinatenabschnittes ergibt, ändert sich praktisch auch nicht die Konzentration des zugegebenen Sauerstoffs.

Die Geschwindigkeitskonstante k_2 läßt sich dann in einfacher Weise aus der Steigung der Geraden wie folgt berechnen:

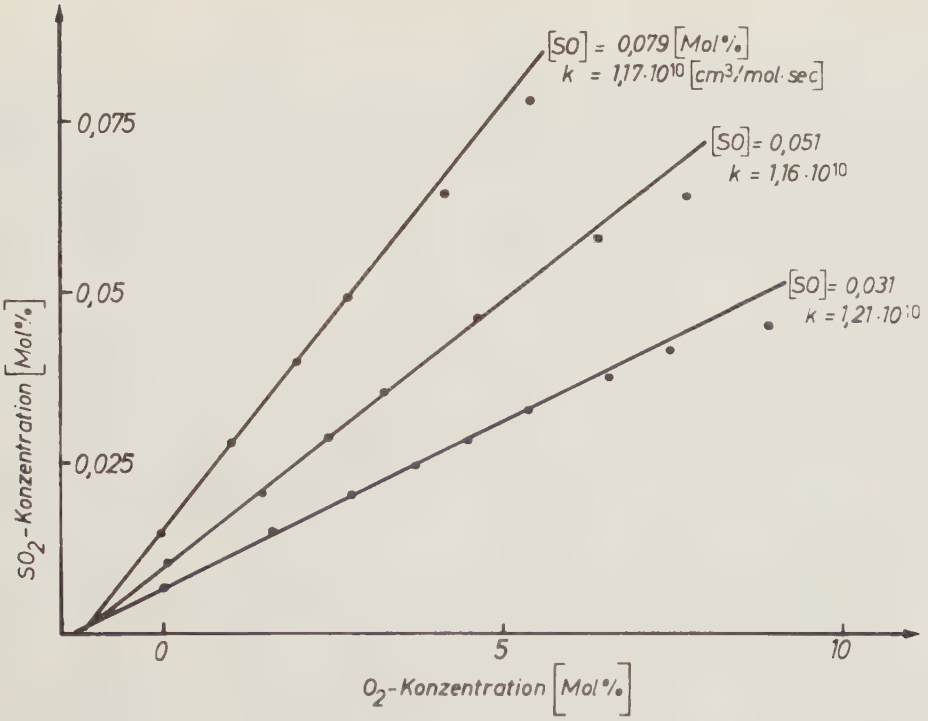
$$k_2 = \frac{\Delta [SO_2]}{t\ [SO]\ [O_2]}$$

Für die Auswertung ist die Kenntnis der absoluten Konzentrationen von SO und SO_2 nicht erforderlich; es genügen die relativen massenspektrometrischen Empfindlichkeiten.



P: 7,4 Torr , T: 1145 °K , t: 10,3 msec

Abb.:12 $SO + O_2 \rightarrow SO_2 + O$



P: 5,8 Torr , T: 935 °K , t: 16,6 msec

O-Atome aus N + NO

Abb.: 13

$$SO + O_2 \rightarrow SO_2 + O$$

Wie man aus den Abbildungen sieht, stimmen die bei verschiedenen SO-Konzentrationen ermittelten Geschwindigkeitskonstanten gut überein. In Tab. 2 sind die Reaktionsbedingungen ersichtlich, unter denen die in der Arrhenius-Darstellung in Abb. 14 aufgetragenen Werte erhalten wurden. In dem Temperaturbereich zwischen 580 und 1145 °K kann die Geschwindigkeitskonstante dargestellt werden durch:

$$k_2 = 3{,}6 \cdot 10^{11} \exp\left(-\frac{6500 \text{ cal/Mol}}{RT}\right) \quad \left[\text{cm}^3/\text{Mol.sec}\right]$$

Es wurden auch zeitliche Profile unter gleichen Reaktionsbedingungen aufgenommen. Hierzu wurde die Einlaßsonde, durch die COS strömte, verschoben. Es ergaben sich, wenn die Konzentration des gebildeten SO_2 in Abhängigkeit von der Reaktionszeit aufgetragen wurden, Geraden. Dies erklärt sich dadurch, daß nach oben Gesagtem wieder SO und O unabhängig von der Reaktionszeit konstant sind.

Der verhältnismäßig kleine Vorfaktor von $3{,}6 \cdot 10^{11}$ in der Arrhenius-Darstellung ist wahrscheinlich dadurch bedingt, daß die Reaktion (2) spinverboten ist.

2) $SO\ (^3\Sigma) + O_2\ (^3\Sigma) \longrightarrow SO_2\ (^1\Sigma) + O\ (^3P)$

Zum andern ist allerdings zu berücksichtigen, daß die beteiligten Teilchen schon relativ schwer sind. Die von CARRINGTON u.a.[23] angegebene Reaktion

12) $SO\ (^3\Sigma) + O_2\ (^1\Delta) \longrightarrow SO\ (^1\Delta) + O_2\ (^3\Sigma)$

die über angeregtes O_2, was in der Entladung neben O-Atomen entstehen kann, zu angeregtem SO führt, kann hier keine Rolle spielen. Es wurden nämlich unabhängig von der Herkunft der O-Atome (aus O_2 oder N + NO) gleiche Werte für die Geschwindigkeitskonstanten k_2 gefunden.

Es fällt auf, daß die Geraden in den Abbildungen 12 und 13 nicht durch den Nullpunkt gehen; d.h. SO_2 wird auch ohne O_2 gebildet.

Tab. 2

Bedingungen, unter denen die Reaktion $SO + O_2 \longrightarrow SO_2 + O$ untersucht wurde.

T ^oK	P Torr	Reaktionszeit msec	k $cm^3/mol.sec$
935	5,8	22,7	$1,17 \cdot 10^{10}$
675	8,38	20,3	$3,04 \cdot 10^{9}$
620	8,6	19,8	$1,6 \cdot 10^{9}$
580	8,9	25	$1,28 \cdot 10^{9}$
1145	7,4	10,6	$2,1 \cdot 10^{10}$
1050	1,8	7,1	$1,8 \cdot 10^{10}$
960	4,6	15	$1,3 \cdot 10^{10}$
1000	3,0	13,2	$1,55 \cdot 10^{10}$
995	23,9	22	$1,41 \cdot 10^{10}$
935	3,9	18	$1,2 \cdot 10^{10}$
1030	7,8	13,5	$1,56 \cdot 10^{10}$

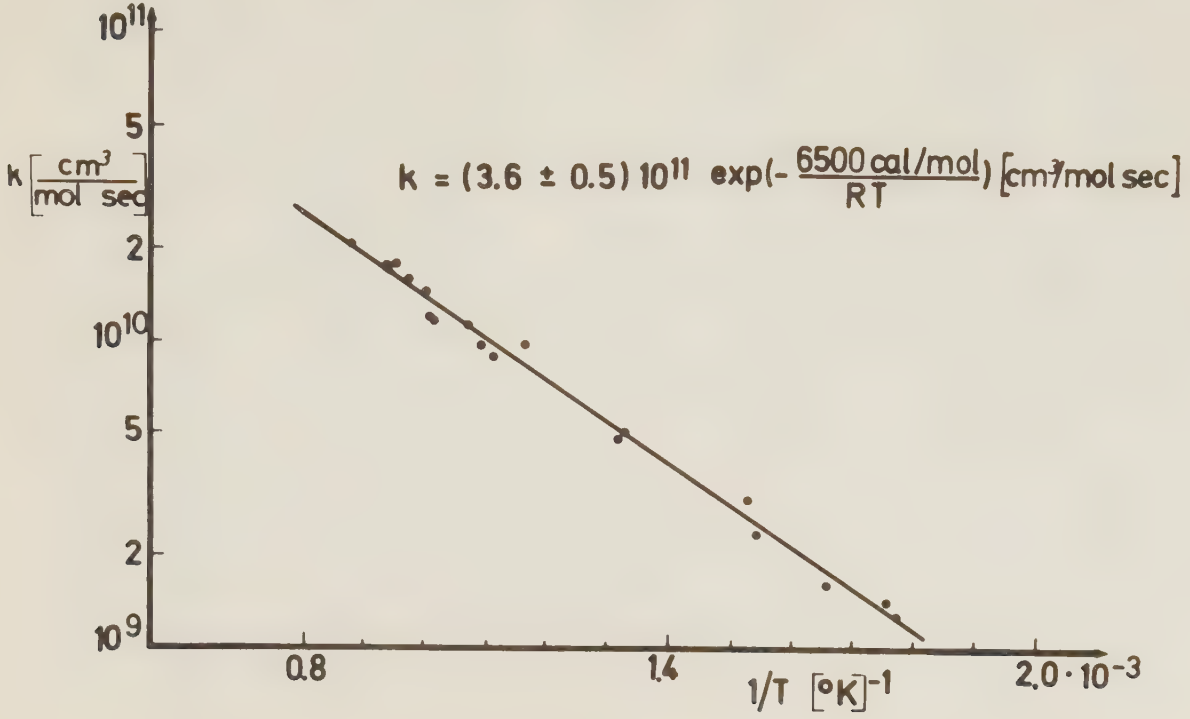


Abb.:14 $SO + O_2 \longrightarrow SO_2 + O$

Die Reaktionen

13) $SO + O \longrightarrow SO_2 + h\nu$ und

14) $SO + O + M \longrightarrow SO_2 + M$

können nicht für das ohne O_2 gebildete $SO_2 = (SO_2)_o$ verantwortlich sein, wie sich aus einem Vergleich mit den hierfür bekannten Geschwindigkeitskonstanten [21, 27] ergibt. Die Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen [13] und [14] müßten um mehr als 3 Zehnerpotenzen größer sein, damit hiernach die $(SO_2)_o$-Bildung erklärt werden könnte.

Die oben erwähnte Reaktion

10) $SO + SO \longrightarrow SO_2 + S$

kann allein die $(SO_2)_o$-Bildung auch nicht erklären, da wie sich aus den Abb. 12 und 13 ergibt, $(SO_2)_o$ etwa linear mit der SO-Konzentration ansteigt. Andernfalls wäre eine quadratische Abhängigkeit zu erwarten.

Als oberste Grenze für die Reaktion (10) läßt sich aus den Abb. 12 und 13 eine Geschwindigkeitskonstante von 10^{11} cm^3/Mol.sec angeben ($\frac{d(SO_2)_o}{d\,t} < k_{10}\,(SO)^2$)

Die Reaktion von zwei SO-Radikalen zu S_2O_2 spielt auch keine Rolle, da S_2O_2 auch bei großen SO-Konzentrationen nicht nachgewiesen werden konnte.

Der größte Teil des entstandenen $(SO_2)_o$ dürfte auf Wandreaktion zurückzuführen sein. Dies steht auch mit Beobachtungen im Einklang, daß sich ein großer Teil des SO schon zu SO_2 umgesetzt hat, wenn es durch das verhältnismäßig dünne Einlaßrohr (Abb. 3), besonders bei höheren Temperaturen, in den Ofen einströmt. Außerhalb des Ofens wurde SO durch "Titration" von COS mit O-Atomen erzeugt.
Bei der Diskussion der Oxidation von CS_2 (Abb. 5) und COS (Abb. 7) kann die SO_2-Bildung an der Wand unberücksichtigt bleiben, da einmal der Druck größer war und zum anderen SO innerhalb weniger msec weiterreagiert.

Gerade bei der Untersuchung dieser Reaktion zeigt sich der Vorteil, das Reaktionsgas nicht an der Wand aufheizen zu

müssen, sondern die Reaktionsbedingungen so wählen zu können, daß eine Wandreaktion möglichst vermieden werden kann, indem die Verweilzeit der Reaktionsgase im Reaktionsrohr kleiner als die Reaktionszeit ist.

Die von SULLIVAN[24] u.a. angegebene Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion 2 ist, wie auch aus einer anderen Arbeit[13] hervorgeht, zu groß. Wahrscheinlich wird ihr Wert durch Wandreaktion vorgetäuscht.
Durch die außerdem noch stattfindenen Reaktionen (vgl. 6.1.)

9) $OCS + O \longrightarrow CO_2 + S$

5) $S + O_2 \longrightarrow SO + O$ $\qquad (k_9 \text{ und } k_5 >> k_2)$

kann während der Untersuchung die SO-Konzentration etwas zunehmen. Da aber die Reaktion 9 zu weniger als 20 % am Umsatz von O mit COS beteiligt ist, macht dies besonders bei kleinen O_2-Konzentrationen wenig aus und ist bei der Auswertung der Reaktion $SO + O_2$ zu vernachlässigen.

4.4. Reaktion: $S + O_2$

Wie schon bei der Reaktion von CS_2 mit O-Atomen gezeigt werden konnte (vgl. 5.2.), reagiert ein großer Teil des ursprünglich vorhandenen Schwefels im CS_2 über S-Atome weiter. Es wurde deshalb versucht, die Elementarreaktion

5) $S\ (^3P) + O_2\ (^3\Sigma) \longrightarrow SO\ (^3\Sigma) + O\ (^3P)$

direkt zu untersuchen. Dies gelang mit den folgenden beiden voneinander unabhängigen Verfahren, durch die S-Atome erzeugt wurden:

a) aus S_2 durch Mikrowellenentladung
b) über die Reaktion

7) $S_2 + O \longrightarrow SO + S$

zu b) S_2 strömte durch die Quarzeinlaßsonde (vgl. 3.1.3.) in das Reaktionsrohr ein. O-Atome, durch Titration aus N und NO erzeugt, reagieren mit S_2:

7) $S_2\ (^3\Sigma) + O\ (^3P) \longrightarrow SO\ (^3\Sigma) + S\ (^3P)$

Die Geschwindigkeitskonstante für diese Reaktion wurde größenordnungsmäßig bestimmt, indem der zeitliche Reaktionsablauf bei einem Überschuß von S_2 untersucht wurde. Die Reaktionszeit wurde durch Änderung der Strömungsgeschwindigkeit variiert. Bei 1050 °K wurde so aus mehreren Messungen ein Wert für k_7 von etwa $4 \cdot 10^{12}$ cm^3/Mol.sec erhalten. Ohne O-Atome fand unter den Reaktionsbedingungen der Abb. 15 und 16 noch kein meßbarer Umsatz zwischen O_2 und S_2 statt.

Bei konstanter Reaktionszeit (Abstand zwischen Einlaßsonde und Probensonde etwa 30 cm) wurde die Reaktion zwischen S und O_2 untersucht, indem die Konzentration des dem Trägergas zugemischten O_2 verändert wurde. Die bei Reaktion

5) $S\ (^3P) + O_2\ (^3\Sigma) \longrightarrow SO\ (^3\Sigma) + O\ (^3P)$

entstehenden O-Atome führen über Reaktion 7 zu einer Regeneration der S-Atome, so daß unter geeigneten Reaktionsbedingungen (Abb. 15) die S-Konzentration unabhängig vom zugegebenen O_2 konstant ist.

Es mußte allerdings darauf geachtet werden, daß der S_2-Überschuß nicht zu groß war, da sonst S-Atome verbraucht wurden, wahrscheinlich über die Reaktion

15) $S_2 + S \longrightarrow S_3$

In Abb. 15 ist ein typisches Beispiel eines Konzentrationsprofils wiedergegeben. Gebildetes SO und S_2O sind in Abhängigkeit vom zugesetzten O_2 aufgetragen. Die Geschwindigkeit der SO-Bildung nach Reaktion 5 ist gegeben durch:

$$\frac{d\,[SO]}{dt} = k_5\ [S]\ \ [O_2]$$

Die S-Konzentration wie auch die O_2-Konzentration, die sich während der Reaktion kaum ändert, können bei der Auswertung als konstant betrachtet werden. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen läuft Reaktion 7 soviel schneller ab,

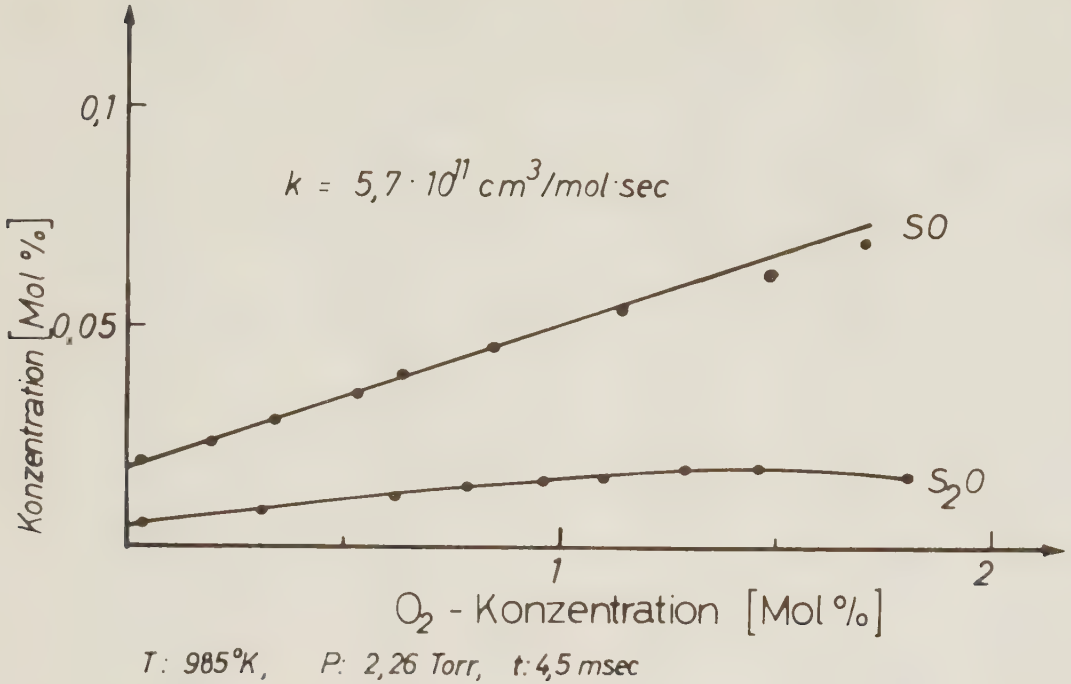


Abb.: 15 $S + O_2 \rightarrow SO + O$

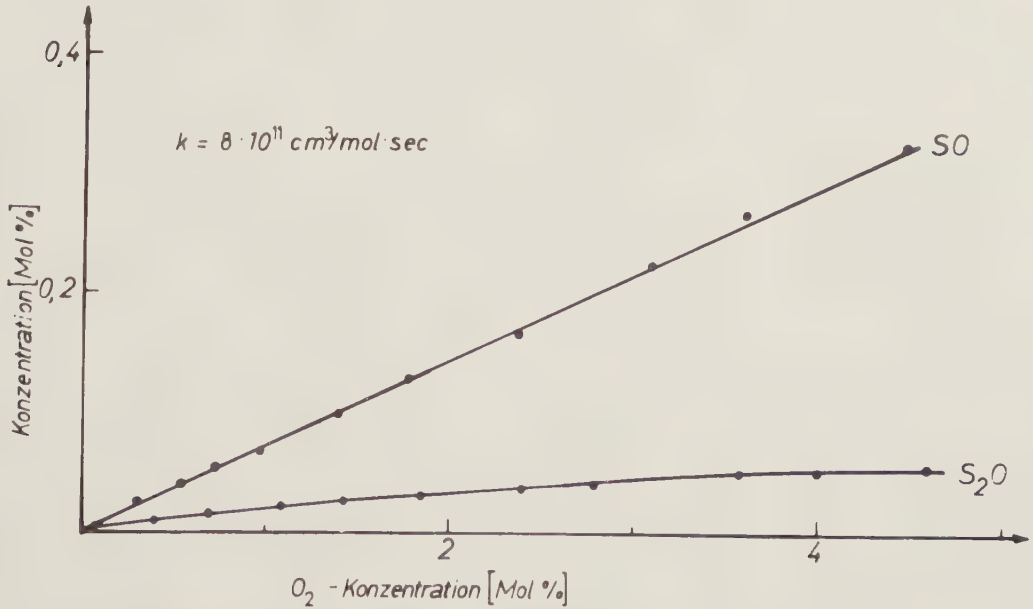


Abb.: 16 $S + O_2 \rightarrow SO + O$

daß je umgesetztes S-Atom sofort ein weiteres SO entsteht. Die S-Konzentration erhält man, wenn nur Reaktion 7 (d.h. O_2-Konzentration = 0) abläuft, da dann genau soviel SO wie S entsteht ($S = [SO]_o$). Es ist also hier nicht erforderlich, einen Eichfaktor für S-Atome zu kennen. S-Atome konnten aber auch direkt nachgewiesen werden. Die Reaktion von SO mit O_2 spielt bei den kleinen O_2-Konzentrationen praktisch noch keine Rolle (vgl. 4.3.).

Die Geschwindigkeitskonstante für Reaktion 5 läßt sich aus der Geradensteigung in Abb. 15 erhalten:

$$k_5 = \frac{[\Delta SO]}{2[SO_o][O_2]t}$$

Das außerdem gebildete S_2O (Abb. 15 und 16) entsteht wahrscheinlich durch Stoßstabilisierung aus dem bei der Reaktion zwischen S_2 und O auftretenden Zwischenkomplex $(S_2O)^*$

7) $S_2 + O \longrightarrow (S_2O)^* \longrightarrow S + SO$

18) $S_2 + O \longrightarrow (S_2O)^* \xrightarrow{M} S_2O$

Das stabile S_2O entspricht in der Struktur einer Verbindung, die durch Anlagerung von O an S_2 entsteht [30].
Wie aus Abb. 15 ersichtlich ist, reagiert etwa 1/4 des $(S_2O)^*$ zu S_2O (die S_2O-Konzentration mußte mangels eines Eichspektrums abgeschätzt werden).

Außerdem könnte S_2O noch über die folgenden beiden Reaktionen entstehen:

16) $S_2 + SO \longrightarrow S_2O + S$

17) $S + SO + M \longrightarrow S_2O + M$

Die Reaktion 16 kann jedoch von vornherein ausgeschlossen werden, da sie mit etwa 20 kcal/Mol endotherm ist [25, 26].
Die Reaktion 17 müßte um mehrere Größenordnungen schneller sein, als sonst gemessene Dreierstoß-Rekombinationen. Wie

die Abb. 15 zeigt, wird schon bei kleinen SO-Konzentrationen (O_2-Konzentration = 0) S_2O gebildet. Bei der Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten k_5 mußte beachtet werden, daß die O_2-Konzentration nicht zu groß wurde, damit die S-Konzentration nicht über die Nebenreaktion (18) zu sehr verringert wurde und die Reaktion von SO mit O_2 noch nicht zum Umsatz beiträgt.

zu a) Wie schon beschrieben (vgl. 3.1.2.) wurden S-Atome durch Mikrowellen-Entladung aus S_2 erzeugt. Die S-Atom Konzentration lag bei etwa 0,04 %.

Die Auswertung erfolgte wie oben schon angegeben wurde. Die S-Konzentration mußte über die ^{34}S-Massenlinie gemessen werden, da der Untergrund auf der Massenzahl 32 verhältnismäßig groß war. Ein typisches Konzentrations-Profil mit Reaktionsbedingungen ist in Abb. 16 wiedergegeben.

Für die nach den beiden Verfahren erhaltenen Werte der Geschwindigkeitskonstanten k_5 gilt im Temperaturbereich von 675 bis 1120 °K dargestellt durch einen Arrhenius-Ausdruck (Abb. 17):

$$k_5 = 1{,}1 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{5600 \text{ cal/mol}}{RT}\right) \left[\text{cm}^3/\text{mol.sec}\right]$$

S_2O kann aus energetischen Gründen nur mit O-Atomen weiterreagieren[25, 26]. Es können dabei die folgenden Reaktionen ablaufen:

$$S_2O + O \longrightarrow S_2O_2^* \begin{cases} \longrightarrow 2\,SO \\ \longrightarrow SO_2 + S \\ \xrightarrow{M} S_2O_2 \end{cases}$$

S_2O_2 konnte unter den entsprechenden Reaktionsbedingungen nachgewiesen werden.

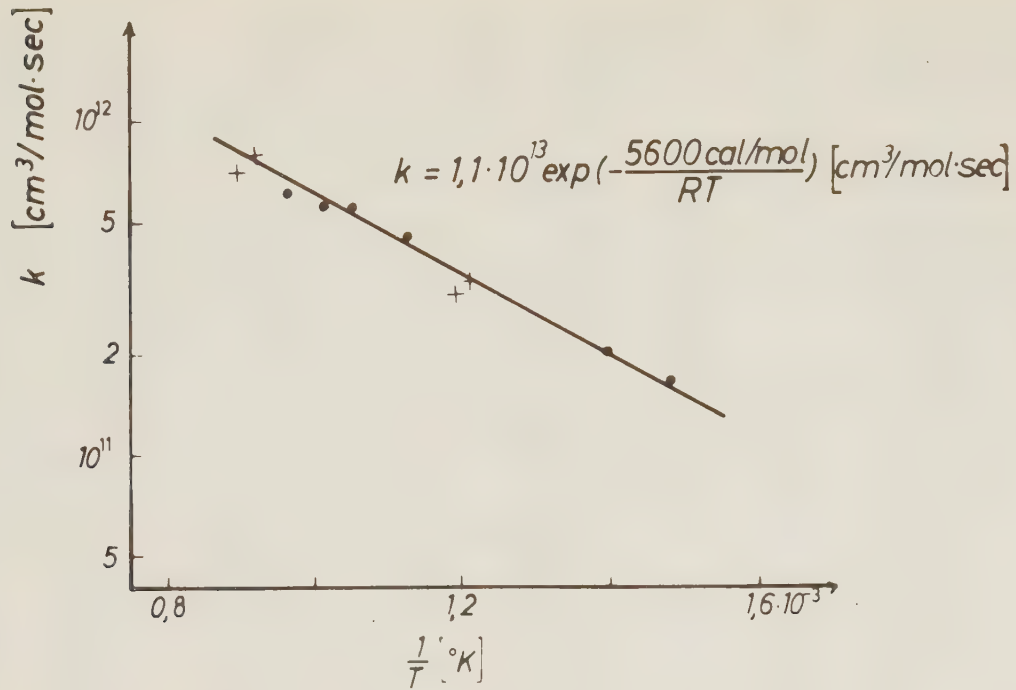


Abb.:17 $S + O_2 \rightarrow SO + O$

6. Diskussion der Reaktionsmechanismen

Die bei der Oxidation von COS und CS_2 mit O_2 gemessenen Konzentrationsprofile sollen im folgenden mit aus den Elementar-Reaktionen berechneten Profilen verglichen werden. Hierzu wurden jeweils typische Konzentrationsprofile in Abhängigkeit von der Reaktionszeit zur COS- und CS_2-Oxidation ausgesucht, die in den Abb. 5 bis 8 wiedergegeben sind.

6.1. COS-Oxidation

Aus der Beobachtung der Induktionszeit und den Zündgrenzen bei der Explosion von COS-Luftgemischen folgt, daß bei der Oxidation ein Mechanismus mit Kettenverzweigung vorliegen muß [27].

Der wesentliche Umsatz bei der COS-Oxidation wird durch die folgenden beiden Schritte bestimmt:

1) $OCS + O \longrightarrow CO + SO$
2) $SO + O_2 \longrightarrow SO_2 + O$

In Abb. 7 ist das aus Reaktion 1 berechnete O-Atom-Profil eingetragen ($[O] = \frac{1}{k_1} \frac{d[COS]}{dt \cdot [COS]}$). Die gemessene O-Konzentration lag in der gleichen Größenordnung. Bedingt durch die kleine O-Atom-Konzentration und dem großen O_2-Überschuß ließen sich allerdings O-Atom-Profile nicht sehr genau messen.

Die SO-Konzentration wurde folgendermaßen berechnet:

$$\frac{d[O]}{dt} = k_2 [SO] [O_2] - k_1 [COS] [O] = 0$$

Der durch die Annahme der Quasistationarität der O-Atom-Konzentration gemachte Fehler ist, wie sich leicht abschätzen läßt, kleiner als 10 %.

Wie die Abb. 7 zeigt, stimmen die berechneten und gemessenen SO-Profile zufriedenstellend überein. Auch unter anderen Bedingungen aufgenommene Profile bei der COS-Oxidation

zeigen eine gute Übereinstimmung berechneter und gemessener SO-Profile.

Wie sich aus dem O-Atom-Profil ergibt, muß neben den beiden angenommenen Reaktionen (1) und (2) noch zusätzlich eine weitere Reaktion, die O-Atome liefert, ablaufen. Mit Reaktion (1) und (2) läßt sich nämlich kein Anstieg der O-Atome erklären, da es sich bei diesen beiden Reaktionen um eine Reaktionskette ohne Verzweigung handelt.

Nicht eingetragen in Abb. 7 sind kleine Mengen S_2 und S_2O, deren Konzentration zusammen jedoch nicht 5 % des anfänglich vorhandenen COS übersteigen. Durch die Reaktion zwischen 2 SO-Radikalen untereinander (vergl. 5.3.) können an Folgereaktionen noch hinzukommen:

10) $SO + SO \longrightarrow SO_2 + S$

20) $OCS + S \longrightarrow CO + S_2$

18) $S_2 + O + M \longrightarrow S_2O + M$

5) $S + O_2 \longrightarrow SO + O$

SO reagiert nicht mit COS (vgl. 5.1.)
Doch führen auch alle diese Reaktionen zu keiner Kettenverzweigung. Da die Reaktion (10) vergleichsweise langsam ist, (vgl. 5.3.), sind die Folgereaktionen für den Gesamtumsatz unbedeutend.

Eine Kettenverzweigung ist nur noch über folgende Reaktionen möglich:

1) $OCS + O \longrightarrow CO^* + SO$
9) $OCS + O \longrightarrow CO_2 + S$
19) $CO^* + O_2 \longrightarrow CO_2 + O$
5) $S + O_2 \longrightarrow SO + O$

Sowohl die Reaktion von schwingungsangeregtem CO^* mit O_2 wie auch die Austausch-Reaktion von S- gegen O-Atome

würde ebenfalls erklären, daß während der COS-Oxidation ein Teil des Kohlenstoffs im COS (~ 20 %) zu CO_2 oxidiert wird.
Die folgenden drei Reaktionen

21) $CO + O + M \longrightarrow CO_2 + M$
22) $CO + O \longrightarrow CO_2 + h\nu$
23) $CO + O_2 \longrightarrow CO_2 + O$

können für die CO_2-Bildung nicht verantwortlich sein, was sich einmal aus den Profilen der Abb. 8 ($\frac{d[CO_2]}{dt}$ nimmt ab, obwohl $[CO]$ und $[O]$ noch zunehmen) ergibt und sich aus den Geschwindigkeitskonstanten für diese Reaktionen berechnen läßt [31, 32]. Zum anderen ist auch versucht worden, unter vergleichbaren Bedingungen CO mit O_2 wie auch mit O-Atomen zur Reaktion zu bringen.

Die Untersuchung der Infrarotemission der Reaktion von COS mit O in einem ähnlichen Strömungssystem bei Zimmertemperatur zeigte, daß hierbei schwingungsangeregtes CO entsteht[33]. Wie sich aus anderen Arbeiten [29, 28] ergibt, liegt die Schwingungsrelaxiation unter den Reaktionsbedingungen der Abb. 7 in der Größenordnung von einigen 10 msec. Die CO-Lebensdauer ist also so groß, daß auch nach der eigentlichen Oxidation vom COS noch weiter CO_2 gebildet werden müßte, was im Gegensatz zu den Beobachtungen steht (Abb. 7). Zum andern wurde auch bei der CS_2-Oxidation schwingungsangeregtes CO beobachtet[33], ohne daß hier vergleichbare Mengen CO_2 gebildet wurden. Gegen die Reaktion von schwingungsangeregtem CO mit O_2 spricht außerdem, daß die Bildung von CO_2 nicht druckabhängig war.
Die Reaktion

9) $OCS + O \longrightarrow CO_2 + S$

führt zu einer Verzweigung, indem S mit O_2 weiterreagiert

und zwei Kettenträger liefert:

5) $S + O_2 \longrightarrow SO + O$

Aus den COS- und O-Konzentrationsprofilen (Abb. 7) läßt sich die Bildungsgeschwindigkeit von CO_2 berechnen. Die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion (9) wurde so gewählt, daß das berechnete und gemessene CO_2-Profil in der maximalen Konzentration zusammenfällt. Wie man aus der Abb. 7 sieht, stimmen dann die beiden Profile recht gut überein. Für k_9 ergibt sich dabei ein Wert von:

$1{,}4 \cdot 10^{12}$ cm^3/mol sec.

Mit der Reaktion läßt sich auch die Bildung des in geringen Konzentrationen auftretende S_2 erklären, indem S-Atome mit COS reagieren:

20) $OCS + S \longrightarrow CO + S_2$

Für k_{20} läßt sich aus Stoßwellenuntersuchungen eine Geschwindigkeitskonstante von etwa 10^{11} bei 1000 °K abschätzen[34]. Eine weitere Bestätigung für den Ablauf von Reaktion (9) konnte erhalten werden, indem unter gleichen Reaktionsbedingungen wie bei der Untersuchung der Reaktion $SO + O_2$ (5.3) gebildetes CO_2 in Abhängigkeit vom zugegebenen O_2 bei konstanter Reaktionszeit verfolgt wurde (Abb. 18).

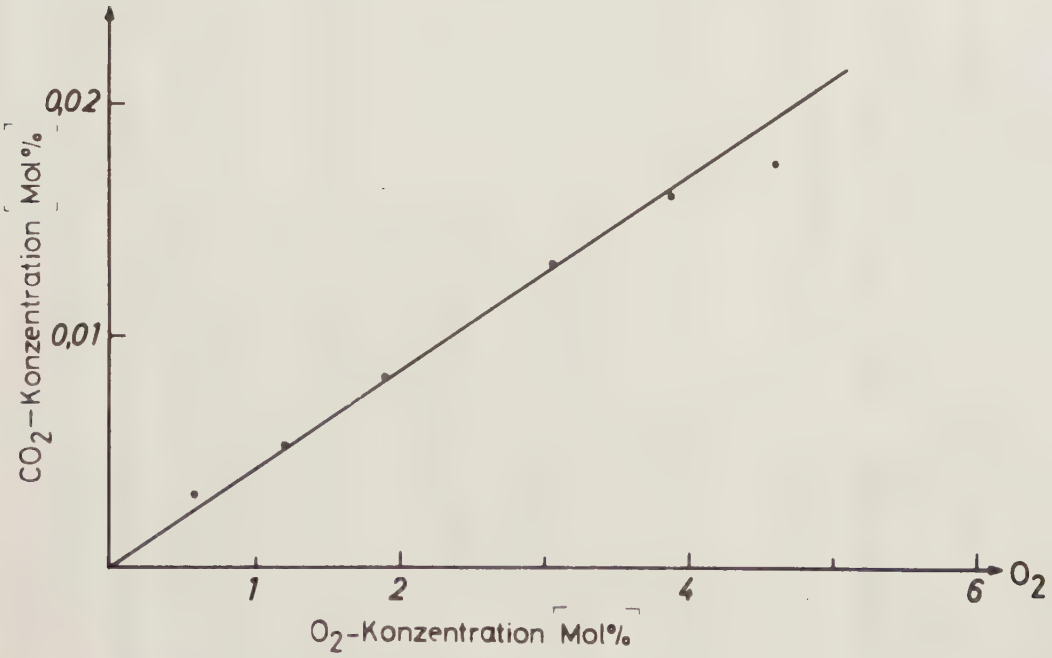
Es laufen die folgenden drei Reaktionen ab:

1) $OCS + O \longrightarrow CO + SO$

9) $OCS + O \longrightarrow CO_2 + S$

2) $SO + O_2 \longrightarrow SO_2 + O$

Bei COS-Überschuß müssen sich hiernach für die SO_2-, CO- wie CO_2-Konzentration in Abhängigkeit von der O_2-Konzentration Geraden ergeben, was auch beobachtet wurde. Die CO- und CO_2-Konzentrationen unterscheiden sich etwa um das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_1/k_9.



P 7,8 Torr, T 1030 °K, t 13,5 msec

Abb.:18 $COS + O \rightarrow CO_2 + S$

6.2. CS_2-Oxidation

Die bei der CS_2-Oxidation beobachteten Konzentrationsprofile lassen sich im allgemeinen unterteilen in (Abb. 5):

a) Induktionszeit: Es ist praktisch noch kein Umsatz zu beobachten.

b) Hauptreaktion : CS_2 wird vollständig verbraucht, die Zwischenprodukte wie COS, SO, S_2O, S_2O_2, CS und S-Atome durchlaufen ein Maximum.

c) "Nachreaktion": Das während der Reaktion gebildete S_2 wird zu SO_2 weiteroxidiert. Außerdem werden Spuren CO zu CO_2 oxidiert. (Bei der COS-Oxidation entsteht CO_2 schon während der Reaktion).

In der Tab. 3 sind die Geschwindigkeitskonstanten mit gewählten Reaktionsbedingungen noch einmal zusammengestellt, die für den Gesamtumsatz wesentlich sind. Mit Ausnahme von Reaktion (6) wurden diese alle, wie oben angegeben, untersucht. Für Reaktion (6) ergab eine Abschätzung aus Stoßwellenuntersuchungen der Pyrolyse von CS_2 einen Wert von etwa 10^{12} cm^3/mol sec bei 1000 °K [35].

Tab. 3

1) $OCS+O \longrightarrow CO+SO$	$k_1=6{,}6\cdot10^{13}$	$\exp\left(-\frac{5500\ cal/mol}{RT}\right)$	$\left[cm^3/mol\ sec\right]$
	T : 300 - 1150 °K		
2) $SO+O_2 \longrightarrow SO_2+O$	$k_2=3{,}6\cdot10^{11}$	$\exp\left(-\frac{6500\ cal/mol}{RT}\right)$	$\left[cm^3/mol\ sec\right]$
	T : 580 - 1145 °K		
3) $CS_2+O \longrightarrow CS+SO$	$k_3=5{,}1\cdot10^{13}$	$\exp\left(-\frac{1900\ cal/mol}{RT}\right)$	$\left[cm^3/mol\ sec\right]$
	T : 300 - 920 °K		
5) $S+O_2 \longrightarrow SO+O$	$k_5=1\cdot10^{13}$	$\exp\left(-\frac{5600\ cal/mol}{RT}\right)$	$\left[cm^3/mol\ sec\right]$
	T : 675 - 1090 °K		

Geschwindigkeitskonstanten bei etwa 1100 ^{o}K:

4) $CS + O \longrightarrow CO + S$	10^{14}	$\left[cm^3/mol\ sec\right]$
6) $CS_2 + S \longrightarrow CS + S_2$	10^{12}	$\left[cm^3/mol\ sec\right]$
7) $S_2 + O \longrightarrow SO + S$	$4 \cdot 10^{12}$	$\left[cm^3/mol\ sec\right]$
8) $CS + O_2 \longrightarrow COS + O$	10^{11}	$\left[cm^3/mol\ sec\right]$

Die berechneten Konzentrationsprofile für die folgenden Zwischenprodukte stimmen im allgemeinen auf besser als einen Faktor 2 mit den gemessenen während der Haupt-Reaktion überein:
CS_2, CS, SO, S- und O-Atome.
In der Abb. 5 ist als Beispiel das aus den 8 angegebenen Reaktionen berechnete O-Atom Profil eingezeichnet.

Für die"Nach-Reaktion"spielen hauptsächlich nur die folgenden Reaktionen eine Rolle:

7) $S_2 + O \longrightarrow SO + S$

5) $S + O_2 \longrightarrow SO + O$

2) $SO + O_2 \longrightarrow SO_2 + O$

Auch hier führt ein Vergleich von berechneten und gemessenen Profilen zu einem befriedigenden Ergebnis.

Die Ketteneinleitung bei der CS_2-Oxidation erfolgt wahrscheinlich durch Zerfall von CS_2 an der Wand. So konnte die Induktionszeit sehr verringert werden, indem CS_2, verdünnt mit Argon, nicht durch die gekühlte Einlaßsonde, sondern durch das heiße Quarzrohr in das Reaktionsrohr einströmte, wobei noch keine Pyrolyse zu beobachten war. Zum anderen konnte die Reaktion auch dadurch eingeleitet werden, daß Spuren von O-Atomen dem Inertgas zugemischt wurden.

Vergleicht man die Reaktionsmechanismen bei der COS- und CS_2-Oxidation, so zeigt sich, daß nur bei der CS_2-Oxidation eine Kettenreaktion mit Verzweigung auftritt, denn es werden im Laufe der Reaktion 2 O-Atome verbraucht und drei dafür gebildet. Bei der COS-Oxidation findet dagegen eine degenerierte Verzweigung statt[27]. Es werden zusätzlich nur so viele O-Atome erzeugt, wie COS mit O-Atomen direkt zu CO_2 oxidiert wird. Hieraus erklären sich auch die vergleichsweise großen Konzentrationen der Zwischenprodukte (z.B. SO) bei der CS_2-Oxidation. Bei der COS-Oxidation müssen diese Zwischenprodukte zum größten Teil erst umgesetzt werden, damit weiteres COS reagieren kann, was mit einem langsameren Verbrauch des COS verbunden ist.

7. Literaturverzeichnis

1) W. Jost (Herausgeber), Low Temperature Oxidation, Gordon and Breach, New York 1965, p. 107, p. 117

2) H. E. Gunning und O. P. Strausz, "Advances in Photochemistry, Vol. 4, Interscience, New York 1966, p. 143

3) J.J. McGarvey und W. D. McGrath, Proc. Roy. Soc. (London) A 278, 490 (1964)

4) F.J. Wright, J. Phys. Chem. 64, 1648 (1960)

5) A.B. Callear, Proc. Roy. Soc. (London) A 276, 401 (1963)

6) M. de Sorgo, A.J. Yarwood, O.P. Strausz und H.E. Gunning, Can. J. Chem., 43, 1886 (1965)

7) A. Sharma, J. P. Padur und P. Warneck, J. Phys. Chem. 71, 1602 (1967)

8) G. Liuti, S. Dondes, P. Harteck, J. Am. Chem. Soc. 88, 3212 (1966)

9) P. Fowles, M. de Sorgo, A.J. Yarwood, O.P. Strausz und H.E. Gunning, J. Am. Chem. Soc. 89, 1352 (1967)

10) N. Basco und A.E. Pearson, Trans. Farad. Soc. 63, 2684 (1967)

11) K.H. Homann, M. Mochizuki und H.Gg. Wagner, Z. Phys. Chem. N.F. 37, 299 (1963)

12) K.H. Homann und H.Gg. Wagner, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 69, 20 (1965)

13) K. Hoyermann, H.Gg. Wagner und J. Wolfrum, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 71, 603 (1967)

14) G. Krome, Diplomarbeit Göttingen 1965

15) D.J. MacLean und H.Gg. Wagner, 11th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, 1967, p. 871

16) M.H. Studier, Rev. Sci. Instruments 34, 1357 (1963)

17) M.A.A. Clyne, C.J. Halstead und B.A. Thrush Proc. Roy. Soc. (London) A 295, 355 (1966)

18) G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Stuttgart 1954

19) J. Berkowitz und J. R. Marquart, J. Chem. Phys. 39, 275 (1963)

20) A.B. Callear und J.W.A. Smith, Nature 213, 382 (1967)

21) T.R. Rolfes, R.R. Reeves und P. Harteck, J. Phys. Chem. 69, 849 (1965)

22) C.J. Halstead und B.A. Thrush, Proc. Roy. Soc. (London) A 295, 363 (1966)

23) A. Carrington, D.H. Levy und T.A. Miller, Trans. Faraday Soc. 62, 2994 (1966)

24) J.O. Sullivan und P. Warneck, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 69, 7 (1965)

25) U. Blukis und R.J. Myers, J. Phys. Chem. 69, 1154 (1965)

26) JANAF-Thermochemical Tables, U.S. Department of Commerce, Springfield 1965

27) N.N. Semenov, Chemical Kinetics and Chain Reactions, Clarendon Press, Oxford 1935, p. 284

28) R.C. Millikan und D.R. White, J. Chem. Phys. 39, 3209 (1963)

29) H.A. Olschewski, Diplomarbeit Göttingen 1964

30) R.J. Myers und D.J. Meschi, J. Mol. Spectr. 3, 405 (1959)

31) T.A. Brabbs und F.E. Belles, 11th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, p. 125, 1967

32) H.A. Olschewski, J. Troe und H.Gg. Wagner, 11th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, p. 155, 1967

33) J. Wolfrum, (unveröffentlichte Mitteilung)

34) H.G. Schecker und H.Gg. Wagner (in Druck)

35) H.A. Olschewski, J. Troe und H.Gg. Wagner, Z. Phys. Chem. N.F. 45, 329 (1965)

Lebenslauf

Am 2. Februar 1941 wurde ich, Gerd Krome, als Sohn des Diplomechemikers Dr. Helmut Krome und seiner Ehefrau Dora, geb. Fricke, in Göttingen geboren.
In Ludwigshafen/Rh. besuchte ich von 1947 bis 1951 die Volksschule und ab 1951 das Staatliche Naturwissenschaftliche Gymnasium an der Leuschnerstraße. 1960 legte ich dort die Reifeprüfung ab und begann im Mai des gleichen Jahres das Chemiestudium an der Universität Göttingen. Im Februar 1963 bestand ich hier das Diplomvorexamen in Chemie und begann danach meine Diplomarbeit über "Massenspektrometrische Untersuchung des Reaktionsablaufs der Schwefelkohlenstoff-Oxidation bei hohen Temperaturen" unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Jost im Institut für Physikalische Chemie in Göttingen. Im Mai 1965 schloß ich diese Arbeit mit der Diplomprüfung für Chemiker ab.

Anschließend bearbeitete ich das Thema der vorliegenden Dissertation.

Bönecke-Druck - Clausthal-Zellerfeld 29